

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 janvier 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/02385 A1

(51) Classification internationale des brevets:

C07D 401/04, A01N 43/56,
C07D 491/04, 417/14, 405/14, 401/14, 413/14, 409/14 //
(C07D 491/04, 317:00, 221:00)

F-78200 Magnanville (FR). **HARTMANN, Benoit** [FR/FR]; 25, rue du Brûlet, F-69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon (FR). **HUSER, Nathalie** [FR/FR]; Le Paredor, 36, rue de Latre de Tassigny, F-69009 Lyon (FR). **LACHAISE, Hélène** [FR/FR]; 11, chemin de Montpellas, F-69009 Lyon (FR). **LE HIR DE FALLOIS, Loïc** [FR/FR]; 19, rue des Chartreux, F-69001 Lyon (FR). **PEREZ, Joseph** [FR/FR]; 19, allée D - rues Ernest Fabrigé, F-69009 Lyon (FR). **WEGMANN, Thomas** [DE/FR]; 21, route de Saint-Romain, F-69450 Saint-Cyr-au-Mont d'Or (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01816

(22) Date de dépôt international: 29 juin 2000 (29.06.2000)

(25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

(30) Données relatives à la priorité:

99/08596 30 juin 1999 (30.06.1999) FR

(74) Mandataire: **BALMEFREZOL, Ludovic**; Aventis CropScience S.A., Dép. Propriété Industrielle, Boîte postale 9163, F-69263 Lyon Cedex 09 (FR).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): AVENTIS CROPSCIENCE S.A. [FR/FR]; 55, avenue René Cassin, F-69009 Lyon (FR).

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(72) Inventeurs; et

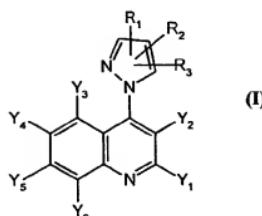
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): **EMERIC, Gilbert** [FR/FR]; 97, chemin des Tuileries, F-69570 Dardilly (FR). **GARY, Stéphanie** [FR/FR]; 19 bis, rue de Montrilbloud, F-69009 Lyon (FR). **GERUSZ, Vincent** [FR/FR]; 39, rue Louis Bouquet, F-69009 Lyon (FR). **GOURLAOUEN, Nelly** [FR/FR]; 5, rue de Beynes,

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: 1-(QUINOLIN-4-YL)-1H-PYRAZOLE DERIVATIVES AND THEIR USE AS FUNGICIDES

(54) Titre: DERIVES DE 1-(QUINOLIN-4-YL)-1H-PYRAZOLE ET LEUR UTILISATION COMME FONGICIDES



(57) Abstract: The invention concerns compounds of general formula (I) wherein R₁, R₂, are different, their use as fungicides, in particular in the form of fungicidal compositions, and the methods for controlling phytopathogenic fungi using said compounds and compositions.

(57) Abrégé: Composés de formule générale (I) dans laquelle R₁ et R₂ sont différents leur procédé de préparation, leur utilisation comme fongicides, notamment sous forme de compositions fongicides, ainsi que les procédés de contrôle des champignons phytopathogènes des cultures à l'aide de ces composés ou de ces compositions.

WO 01/02385 A1



MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises.

DERIVES DE 1-(QUINOLIN-4-YL)-1H-PYRAZOLE ET LEUR UTILISATION COMME FONGICIDES

5 Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne de nouveaux composés comportant un groupe pyrazole, leur procédé de préparation, leur utilisation comme fongicides, notamment sous forme de compositions fongicides, ainsi que les procédés de 10 contrôle des champignons phytopathogènes des cultures à l'aide de ces composés ou de ces compositions.

Etat de la technique

15 [0002] Des très nombreux composés comportant un groupe pyrazole sont déjà connus et largement illustrés dans la littérature. À titre d'exemple, le brevet US 4,622,330 décrit des dérivés du pyrazole possédant des activités anti-parasitaires.

Plus spécifiquement, les brevets US 5,760,056 et WO-A-97/17064 décrivent 20 des dérivés de quinolyl-pyrazoles possédant un groupement adamantlycarboxylique et utiles dans le traitement thérapeutique de troubles du système nerveux central.

Les demandes de brevets EP-A-0703234 et DE-A-19636509 décrivent notamment des composés fongicides possédant une structure quinolyl-pyrazole dont le cycle pyrazole porte éventuellement un seul substituant.

25 [0003] Les dérivés connus de quinolyl-pyrazoles, et notamment ceux connus pour leur activité fongicide, présentent cependant de nombreux inconvénients, bien connus de l'utilisateur de tels composés, c'est-à-dire celui confronté aux problèmes de lutte contre les maladies fongiques des plantes : faible activité, composés efficaces sur une relativement faible gamme de maladies fongiques, faible sélectivité, toxicité, voire 30 écotoxicité.

Autrement dit, les composés fongicides connus sont faiblement actifs et/ou possèdent un spectre d'activité relativement étroit. Afin d'éradiquer toutes les différentes espèces de champignons s'attaquant aux plantes, l'utilisateur doit par exemple utiliser plusieurs produits, dont il doit connaître exactement le spectre et les 35 doses d'application. L'utilisation de plusieurs produits va de plus à l'encontre des modes de traitement des cultures préconisés aujourd'hui, où les doses d'application doivent être les plus faibles possible, dans le but évident de protection de l'environnement.

De plus, l'emploi de grandes quantités de produits et/ou de plusieurs produits fongicides différents sont bien souvent nuisibles aux cultures (toxicité des produits).

5 L'emploi de grandes quantités de produits dans le traitement des maladies fongiques entraîne dans certains cas l'apparition de souches fongiques résistantes à ces produits. C'est la raison pour laquelle il est toujours nécessaire de proposer à l'utilisateur de nouvelles molécules anti-fongiques.

10 [0004] Un objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action sur les champignons phytopathogènes des cultures.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action sur les champignons phytopathogènes des cultures permettant de résoudre les problèmes spécifiques rencontrés.

15 Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés actifs à faibles doses sur les champignons phytopathogènes des cultures.

20 Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures et possédant une toxicité et/ou une écotoxicité réduite.

25 Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures comme les céréales, le riz, le maïs, le tournesol, les arbres fruitiers, les arbres forestiers, la vigne, les cultures oléagineuses, les cultures maraîchères, les solanées, la betterave, etc.

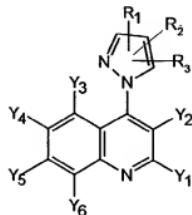
30

Définition générale de l'invention :

[0005] De façon tout à fait surprenante, il a été trouvé que ces objets peuvent être réalisés en totalité ou en partie, par des composés comportant un motif quinolyl-pyrazole, dans lequel le pyrazole comporte au moins deux substituants différents.

35

[0006] La présente invention concerne des composés de formule générale (I) :



composés de formule (I) dans laquelle :

- 5 • R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyoxy, alkénylthio, alkynythio, cycloalkyle, hétérocyclique, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkynylcarbonyloxy, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, alkoxy carbonyle, alkoxalkylcarbonyle, alkénylloxycarbonyle, alkynylloxycarbonyle, cycloalkyl-carbonyle, hétérocyclcarbonyl, cycloalkyl-oxy carbonyle, cycloalkylalkyl oxycarbonyle, hétérocyclyl-oxy carbonyle, hétérocyclalkoxycarbonyle, thioalkylthiocarbonyle, alkoxythiocarbonyle, thioalkyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical NR₄R₅, C(=O)NR₄R₅, C(=S)NR₄R₅, un radical C(=NR₄)R₅, un atome d'halogène, le radical sulfonyle, le radical sulfinyle, le radical sulfanyle, le radical phosphoryle et le radical phosphone,
- 10 15 ou bien,
- 20 25 R₁ et R₂ peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et NR₄R₅;

- 30 • R₃ est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle,

- alkényloxy, alkynyoxy, alkénylthio, alkynylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyoxy carbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclylloxycarbonyle, hétérocyclylalkyloxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical NR_4R_5 , $C(=O)NR_4R_5$, $C(=S)NR_4R_5$ et un radical $C(=NR_4)R_5$,
- R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfone, alkoxy sulfone, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyoxy, alkénylthio, alkynylthio, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxy carbonyl alkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkoxy carbonyle, alkényloxy carbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclylalkyloxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylalkyle, hétéroarylkylkyle, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical OR₆, amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle, hydrazino,
- ou bien,
- R₄ et R₅ peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et NR_7R_8 ;
- R₆ représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylkylkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, hétérocyclylalkyle et alkoxy carbonyl alkyle,

- R₇ et R₈, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyoxy, alkénylthio, alkynylthio, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxy carbonyl alkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkyl alkyle, hétérocyclyl alkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkoxy carbonyle, alkényloxy carbonyle, alkyno loxy carbonyle, cycloalkyl oxy carbonyle, hétérocyclyl oxy carbonyle, hétérocyclyl alkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylalkyle, hétéroaryl alkyle, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical OR₆, amino, alkylamino, dialkylamino, amino alkyle, alkylamino alkyle et dialkylamino alkyle, hydrazino,

ou bien,

R₇ et R₈ peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy et amino ;

 - les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène; le radical hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano ou pentafluorosulfonyle, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, un groupe cycloalkyle, halocycloalkyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyoxy, alkénylthio, alkynylthio, un radical aryle ou hétéroaryle éventuellement substitué, un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, amino alkyle, N-alkylamino alkyle, N,N-dialkylamino alkyle, acylamino alkyle,

le radical carboxy, le radical carbamoyle, un radical N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxy carbonyle et un radical alkylcarbonyle,

ou bien

5 deux radicaux adjacents choisis parmi Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ pouvant également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les portent, un cycle aromatique à 6 chaînons, ou
deux radicaux adjacents choisis parmi Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ pouvant également former ensemble un radical divalent méthylène-di-oxy ;

10

- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, NR₂R₃, cyano, nitro, alkyle, alkoxyalkyle, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyle, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyle, alkynylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, arylcarbonyl, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyl, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkylcarbonyloxy, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, cycloalkylcarbonyloxy, hétérocyclcarbonyle, hétérocyclcarbonyloxy, aryoxyalkylcarbonyloxy, alkylcarbonylalkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkylcarbonyloxy, arylcarbonylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonylcarbonyloxy, 25 alkoxyalkoxyalkylcarbonyloxy et alkylthioalkylcarbonyloxy,

20

- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, oxo, cyano, nitro, cyanato, thiocyanato, formyle, propylène-diyle, amino, alkylamino, dialkylamino, pentafluorosulfonyle, aryle, hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkényle, alkynyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyle, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyle, alkynylcarbonyloxy, arylcarbonyl, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyle, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle et hétérocyclcarbonyle,

30

35

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

5

[0007] Dans les définitions précédentes des radicaux R₁ à R₈ et Y₁ à Y₆, il doit être compris que :

10

- les radicaux ou groupements alkyle, alkényle, alkynyle, (ainsi que les radicaux dérivés, comme alkoxy, alkoxy carbonyle, etc.) comportent de 1 à 6 atomes de carbone (de 2 à 6 pour les radicaux alkényle et alkynyle) en chaîne linéaire ou ramifiée ;

- les radicaux cycloalkyle contiennent de 3 à 7 atomes de carbone, les cycles étant partiellement ou totalement saturés, par exemple cyclopropyle, cyclopentyle, cyclopentényle, cyclohexyle, cyclohexényle ;

15

- les radicaux hétérocyclique contiennent de 3 à 7 atomes, parmi lesquels 1, 2 ou 3 sont choisis parmi azote, oxygène et soufre, les autres étant des atomes de carbone, les cycles étant partiellement ou totalement saturés, par exemple aziridyle, morpholyle, thiomorpholyle, pipéridyle, pipérazinyle, pyrrolidinylyle, imidazolidinylyle, thioimidazolidinylyle, isoxazolyle, isothiazolyle, tétrahydropyridinylyle, 1,3-dioxolyle ;

20

- par radical aryle, on entend le radical phényle ou le radical naphtyle ;

- par radical hétéroaryl, on entend un radical hétéroaromatique mono ou bicyclique de 3 à 10 chaînons pouvant comporter jusqu'à 3 hétéroatomes identiques ou différents et choisis parmi azote, oxygène et soufre. Des exemples de radicaux aromatiques sont le radical pyridyle, quinolyle, quinoxalyle, furyle, thiénylyle, pyrrolyle, pyrazinyle, pyridazinyle,

25

[0008] Par ailleurs, les termes génériques suivants sont utilisés avec les significations suivantes :

30

- halogène signifie fluor, chlore, brome ou iode ;

- les radicaux halogénés peuvent comporter un ou plusieurs atomes d'halogènes identiques ou différents ;

- le radical acyle signifie alkylcarbonyle, ou cycloalkylcarbonyle ;

35

- lorsqu'un radical est substitué, les deux substituants peuvent être identiques ou différents ;

- lorsque le radical amino est substitué, les deux substituants peuvent constituer un hétérocycle azoté saturé ou insaturé, de 4 ou 6 atomes ;

- lorsque le radical carbamoyle est disubstitué, les deux substituants peuvent constituer un hétérocycle azoté saturé ou insaturé, de 4 ou 6 atomes ;

[0009] Des modes de réalisations préférés de l'invention sont ceux où les produits de formule (I) présentent en outre l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkylke, hydroxyalkyle, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxy-alkyle, N,N-dialkylaminoalkoxyalkyle, 10 aminoalkylthioalkyle, N-alkyl-aminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclcarbonyl, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkynylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle, 15 alkynylcarbonyloxyalkyle,

un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylcarbonyloxy-alkyle, hétéroarylcarbonyloxyalkyle,

20 le radical hydroxy, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, un radical NR₄R₅, CH₂NR₄R₅, C(=O)NR₄R₅, et un radical C(=NR₄)R₅,

- R₃ est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, alkényle, alkynyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, 25

le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, et un radical NR₄R₅,

30 • R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, alkényle, alkynyle, alkénýloxy, alkynylloxy, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxy carbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, 35 le radical mercapto, le radical cyano, un radical OR₆, amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle,

- R₆ représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, hétérocyclalkyle, et alkoxy carbonylalkyle,

5

- les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment des uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical hydroxy, mercapto, nitro, cyano ou pentafluorosulfonyle, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, un radical alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyoxy, alkénylthio, alkynylthio, un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, le radical carboxy, alkoxy carbonyle et un radical alkylcarbonyle,

10

ou bien

deux radicaux adjacents choisis parmi Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ pouvant également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les portent, un cycle aromatique à 6 chaînons,

20

- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, cyano, nitro, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkylcarbonyloxy, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, cycloalkylcarbonyloxy, hétérocyclcarbonyle, hétérocyclcarbonyloxy, aryloxyalkylcarbonyloxy, alkylcarbonylalkylcarbonyloxy, alkoxy carbonylalkylcarbonyloxy, arylcarbonylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyloxy, alkoxyalkoxyalkylcarbonyloxy et alkylthioalkylcarbonyloxy, l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, cyano, nitro, formyle, propylène-diyle, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aryle,

25

30

35

hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle, aryloxy, cycloalkyle et hétérocyclyle,

5 leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

10 [0010] De manière avantageuse, on préfère encore les composés de formule (I) possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkylke, hydroxyalkyle, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxy-alkyle, N,N-dialkylaminoalkoxyalkyle, aminoalkylthioalkyle, N-alkylaminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical carboxy, un radical NR₄R₅, CH₂NR₄R₅, C(=O)NR₄R₅, et un radical C(=NR₄)R₅,

25 • R₃ est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkoxycarbonyle, le radical carboxy, et un radical NR₄R₅,

30 • R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, et un radical OR₆,

35 • R₆ représente l'hydrogène, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, et hétérocyclalkyle,

- les radicaux Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 et Y_6 sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical hydroxy, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkoxyalkyle et haloalkoxyalkyle,
5
 - l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, halogène, alkoxy et halogénoalkoxy,
10
 - l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxy carbonyle et aryloxy,
15
- leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,
20 ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

[0011] De manière particulièrement avantageuse, on préfère encore les composés de formule (I) possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- R_1 et R_2 sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, hydroxyalkyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclcarbonyl, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkoxy carbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle,
30 un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle,
un radical carboxy et un radical $C(=O)NR_4R_5$,
- R_3 représente l'hydrogène,
- R_4 et R_5 , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical

alkyle, alkoxy et alkoxycarbonylalkyle,

- les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle et alkoxy,
5
 - l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, halogène, alkoxy et haloalkoxy,
10
 - l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy et alkoxycarbonyle,
15
- leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,
20 ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

[0012] On préfère enfin les composés de formule (I) choisis parmi le ou la :

- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
25
- 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(3-nitrophényl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate méthyle ;
30
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N,N*-diéthyl-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
35
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(2-méthoxyéthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 5-(2-méthoxyéthyl)-1-(7-méthoxy-4-quinolyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;

- 1-[2,8-bis(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-*N*-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-3-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 5 • 1-(6-fluoro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de 2-éthoxyéthyle ;
- 10 *N*-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1-[8(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- [1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl](1,3-thiazolidin-3-yl)méthanone ;
- 2-[1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]-2-propanol ;
- 15 • 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-propyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5-{(4-méthoxycarbonyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazol-5-yl}méthoxyisophtalate de diméthyle ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-isopropyl-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 20 • 4-[(1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl)carbonyl](méthoxyamino]butanoate de méthyle ;
- 5-[(heptanoyloxy)méthyl]-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 25 • la 7-chloro-4-(5-méthoxyméthyl)-4-[5-trifluorométhyl]-1,2,4-oxadiazol-3-yl]-1*H*-pyrazol-1-yl} ;quinoléine
- methyl 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-{[(1 ; 1-dimethylethyl)sulfanyl]methyl}-1*H*-pyrazole-4-carboxylate ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1*H*-pyrazole-4-carbaldehyde ;
- 30 • [1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-(1-phenylethenyl)-1*H*-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 1-{3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1*H*-pyrazol-4-yl}ethanone ;
- 35 methyl 3-[(methyloxy)methyl]-5-(methylsulfanyl)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate ;
- methyl 5-chloro-3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-

- quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)l-5-[{(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone oxime ;
 - 1-(2 ;7-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-1-[2-methyl-8-(1-methylethyl)-4-quinoliny]-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-[2-methyl-7-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2 ;5 ;7-trimethyl-4-quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(7-chloro-2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(6 ;8-dichloro-2-methyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(8-methyl-4-quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-[2-methyl-8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(6-chloro-2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2-methyl-4-quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-1-[2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinoliny]-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2 ;6 ;8-trimethyl-4-quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-[5-chloro-2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinoliny]-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(5 ;7-dichloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 5-(hydroxymethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(6-chloro-2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;

- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5 • N ;5-dimethyl-N-(methyloxy)-1-[2-methyl-8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbaldehyde O-methyloxime ;
- 5-(bromomethyl)-1-(5 ;7-dichloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 10 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-3-(dibromomethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanol ;
- 15 • (1E)-1-{3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(cyclopropylmethyl)oxime ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[2-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 20 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4 ;5-dihydro-5-isoxazolecarboxylate ;
- 25 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(cyclopropylcarbonyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- ethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-oxopropanoate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyldisulfanyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 30 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethyldisulfanyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)disulfanyl]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 35 • ethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbimidothioate ;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-

- yl}-1-propanone O-methyloxime ;
- (3E)-4-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-buten-2-one ;
 - ethyl (2Z,4E)-5-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-hydroxy-2,4-pentadienoate ;
 - 2-propenyl (2E)-3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-propenoate ;
 - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(ethyloxy)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 4-(3-[(methyloxy)methyl]-4-{5-[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-1H-pyrazol-1-yl)-8-(trifluoromethyl)quinoline ;
 - 7-chloro-4-{4-[(ethyloxy)methyl]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}quinoline ;
 - (Z)-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}[(methyloxy)imino]methyl methanesulfonate ;
 - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(methysulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(ethysulfanyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - {1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}acetonitrile ;
 - 3-(hydroxymethyl)-N,N-dimethyl-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - {1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-[3-(4-fluorophenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether ;
 - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(methyloxy)-N-[5-bis[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - [1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-(3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
 - 2-oxiranylmethyl 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidoate ;
 - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N'-[(cyclopropylmethyl)oxy]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidamide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidoyl chloride ;
 - 3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-N,N-dimethyl-4,5-dihydro-5-isoxazolecarboxamide ;

- (1*Z*)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(2-methylpropanoyl)oxime ;
- (1*E*)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(cyclopropylcarbonyl)oxime ;
- 5 • 1-(8-fluoro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-(7-methyl-4-quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-({[2-(methyloxy)-5-nitrophenyl]oxy}methyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 10 • 5-{{[2-bromo-3-pyridinyl]oxy}methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5-{{[4'-bromo[1 ; 1'-biphenyl]-4-yl]oxy}methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 15 • 5-chloro-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl {[{[1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl]carbonyl}(methyl)amino]oxy}(oxo)acetate ;
- 1-{1-(7-fluoro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1-propanone ;
- 20 • (1*E*)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-[2-(methyloxy)acetyl]oxime ;
- 4-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}benzaldehyde ;
- 25 • 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-{{[2-(ethylsulfanyl)phenyl]oxy}methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(propyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(2-propenylxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 30 • 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-[(1-methylpropyl)oxy]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)oxy]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 35 • methyl 4-{{[1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl]carbonyl}(methyl)amino]oxy}butanoate ;
- N-(3-butenyloxy)-1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-5-

- [(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(ethyloxy)methyl]-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 4-{4- $\{$ 4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-bromoquinoline ;
 - (3-{1-(6-fluoro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl acetate ;
 - 4-{4- $\{$ 4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-6-fluoroquinoline ;
 - 7-ethyl-4- $\{$ [(methyloxy)methyl]-4- $\{$ 5-[(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
 - 4-{4- $\{$ 4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-ethylquinoline ;
 - 3-{[(3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl]oxy}propanenitrile ;
 - methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4-methyl-5-isoxazolecarboxylate ;
 - 1 ;1-dimethylethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolecarboxylate ;
 - 3-{[(3-{1-(7-ethyl-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl]oxy}propanenitrile ;
 - {1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-[2-(trifluoromethyl)phenyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether ;
 - 7-chloro-4- $\{$ [(methyloxy)methyl]-4- $\{$ 4-[(trifluoromethyl)oxy]phenyl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
 - methyl 5-[(methyloxy)methyl]-1-(6 ;7 ;8-trichloro-4-quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
 - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-5-[(1-methylethyl)oxy]methyl)-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - methyl 3-[(methyloxy)methyl]-5-(2-thienyl)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
 - 7-chloro-4- $\{$ [(methyloxy)methyl]-4- $\{$ 3-[(methyloxy)methyl]-1 ;2 ;4-oxadiazol-5-yl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
 - [1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-(1 ;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
 - [1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-(4 ;5-dihydro-1 ;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;

- 1 ;1-dimethylethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 1-(7-cyano-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- [4-[5-(bromomethyl)-3-isoxazolyl]-1-(7-bromo-4-quinolinyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N'-phenyl-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2 ;5-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(1 ;1-dimethylethyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-methylpropanoate ;
- N-ethyl-1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(cyclopropylmethyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 3-(1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl)-4 ;6-dimethyl-4H-1 ;2 ;4-oxadiazin-5(6H)-one ;
- N-(4-chloro-2-butynyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(ethylsulfanyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-N-(4-morpholinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-(methylsulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl cyclopropanecarboxylate ;
- (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-thienylacetate ;
- 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{1-[3-(methyloxy)propyl]-1H-imidazol-5-yl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
- [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1-methyl-1H-imidazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-

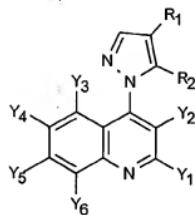
- yl]methyl methyl ether ;
- {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}[(trimethylsilyl)oxy]acetone ;
 - [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(1-piperidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
 - methyl {4-(1-piperidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl ether ;
 - 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carbonitrile ;
 - 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-thiophenecarbaldehyde ;
 - [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(5-ethenyl-1 ; 3-oxazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
 - 1-(2-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1 ; 3-oxazol-5-yl)ethyl acetate ;
 - [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
 - {4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether ;
 - [1-(7-ethyl-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
 - [1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
 - N'-(2-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2 ; 4-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2 ; 6-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-N'-(3-methylphenyl)-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
 - N'-(3-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
 - N'-(3-chloro-4-methylphenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(3 ; 4-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(4-cyanophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-

- pyrazole-4-carbohydrazide ;
- (3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl phenyl sulfone ;
 - (3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl ethyl sulfoxide ;
 - [4-(4-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
 - 1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-phenyl-2-propyn-1-one ;
 - N-({1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}methyl)-3-(methyloxy)-1-propanamine,

ainsi que leurs éventuelles formes tautomères, leurs sels, N-oxydes et complexes métalliques et métalloïdiques.

15

[0013] Parmi les composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis, un groupe de composés particulièrement intéressants est constitué par les composés de formule générale (IV) :



20

cas particulier des composés de formule (I) pour lesquels R₃ représente l'hydrogène et R₁ et R₂ sont respectivement en position 4 et 5 du noyau pyrazole, R₂, Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ étant tels que définis précédemment, et R₁ représente un groupe carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, N-alkyl,N-alkoxyalkylcarbamoyle, N-alkoxycarbamoyle, N-alkyl-N-aminoalkylcarbamoyle, N,N-diaminoalkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle inférieur; un nitrile, un groupe acyle inférieur.

25

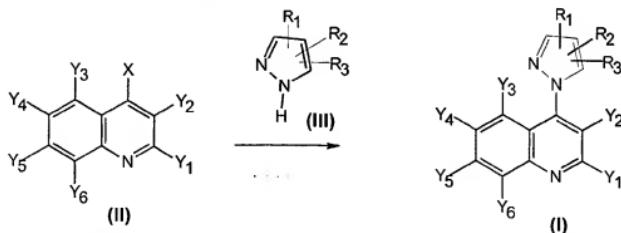
[0014] Les composés de formules générales (I) et (IV) ainsi que les composés éventuellement utilisables à tiré d'intermédiaires dans les procédés de préparation, et qui seront définis à l'occasion de la description de ces procédés, peuvent exister sous

une ou plusieurs formes d'isomères optiques ou chiraux selon le nombre de centres asymétriques du composé. L'invention concerne donc aussi bien tous les isomères optiques que leurs mélanges racémiques ou scalémiques (on désigne par scalémique un mélange d'énanthiomères dans des proportions différentes), ainsi que les mélanges de tous les stéréoisomères possibles en toutes proportions. La séparation des diastéréoisomères et/ou des isomères optiques peut s'effectuer selon les méthodes connues en soi (E.Eliel ibid.).

[0015] La préparation des réactifs utilisés dans l'une ou l'autre des méthodes de préparation suivantes, est habituellement connue en soi et est habituellement décrite spécifiquement dans l'art antérieur ou d'une manière telle que l'homme de l'art peut l'adapter au but souhaité.

L'art antérieur utilisable par l'homme de l'art pour établir les conditions de préparation des réactifs, peut être trouvé dans de nombreux ouvrages généraux de chimie comme "Advanced Organic Chemistry" de J.March, Ed. Wiley (1992), "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Ed. Georg Thieme Verlag ou les "Chemical Abstracts" Ed. American Chemical Society ainsi que dans les bases de données informatiques accessibles au public.

[0016] Les composés de la présente invention de formules générales (I) et (IV) ainsi que les composés éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation, peuvent être préparés selon le procédé suivant :



composés de formules (I), (II) et (III), dans lesquelles X représente un halogène et R₁, R₂, R₃, Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont tels que définis précédemment,

la réaction étant effectuée en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant.

[0017] Cette réaction est généralement effectuée à une température comprise entre

-80°C et 180°C (de préférence entre 0°C et 150°C) ou au point d'ébullition du solvant utilisé. Le solvant approprié pour cette réaction peut être un hydrocarbure aliphatique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane ; un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, les xylénés, les halogénobenzènes ; un éther comme le diéthyléther, le diisopropyléther, le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthoxyéthane ; un hydrocarbure halogéné comme le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane ; un ester comme l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, un nitrile comme l'acétonitrile, le propionitrile, le benzonitrile ; un solvant aprotique dipolaire comme la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylproplynurée, le diméthylsulfoxyde, ou l'eau. Des mélanges de ces différents solvants peuvent être aussi utilisés.

[0018] La durée réactionnelle dépend des conditions utilisées et est généralement comprise entre 0,1 à 48 h.

Il n'y a pas de limitation stricte pour les proportions relatives des composés de formule (II) et de formule (III). Il est cependant avantageux de choisir un rapport molaire (III) / (II) compris entre 0,1 et 10, de préférence 0,5 à 2.

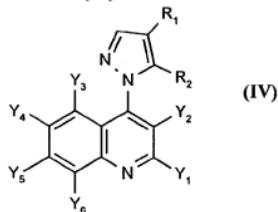
[0019] Comme base organique ou inorganique appropriée pour cette réaction, on peut citer les hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux comme l'hydroxyde de sodium, de potassium, de césum ou de calcium ; les alcoolates de métaux alcalins et alcalino-terreux comme le tert-butylate de potassium, les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux, comme l'hydrure de sodium, de potassium ou de césum ; les carbonates et bicarbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux comme le carbonate de sodium, de potassium, de calcium ou le bicarbonate de sodium, de potassium ou de calcium ; les bases organiques, de préférences azotées, comme la pyridine, les alkylpyridines, les alkylamines comme la triméthylamine, la triéthylamine ou la di-isopropyléthylamine, les dérivés aza comme le 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène ou le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène, les phosphazènes comme le 1-*terbutyl*-2,2,4,4-pentakis-(diméthylamino)-2 λ^5 ,4 λ^5 -caténadi(phosphazène).

[0020] Pour des références sur cette réaction on peut citer : Advances in Heterocyclic Chemistry, Volume 6, pages 414-416, pour une référence très générale sur la préparation des composés de formule (III) on peut citer Houben-Weyl, band E8b, Hetarene III, Teil 2 pages 408-704, pour les composés de formule (II) on peut citer : Tetrahedron (1985) 41, 3033-3036 et Organic Synthesis, Col. Vol. 3, 272

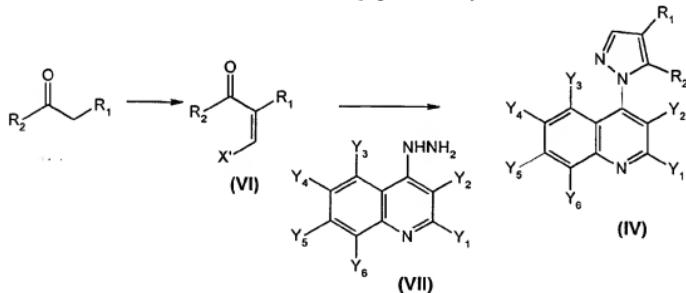
- 24 -

(1955).

[0020] Les composés de formule (IV) :



- 5 cas particulier des composés de formule (I) pour lesquels R_3 représente l'hydrogène et R_1 et R_2 sont respectivement en position 4 et 5 du noyau pyrazole, R_2 , Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 et Y_6 étant tels que définis précédemment,
 et R_1 représente un groupe carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, N-alkyl,N-alkoxyalkylcarbamoyle, N-alkoxycarbamoyle, N-alkyl-N-aminoalkylcarbamoyle, N,N-diaminoalkylcarbamoyle, alkoxy carbonyle inférieur; un nitrile, un groupe acyle inférieur,
 10 peuvent avantageusement être préparés selon la réaction suivante (cf. Houben-Weyl, band E8b, Hetarene III, Teil 2 pages 450-472) :



15

où X' représente un atome d'halogène, N,N-dialkylamino ou alkoxy, R_1 , R_2 et Y_1 à Y_6 étant tels que définis pour les composés de formule (IV) ci-dessus.

- [0021] Les composés de formule (VII) peuvent avantageusement être préparés à partir des composés de formule (II) définis précédemment par réaction avec de l'hydrazine selon des techniques classiques connues de l'homme du métier.
 20

[0022] Une fois la construction du pyrazole achevée on peut faire des transformations classiques sur les groupements fonctionnels des substituants comme décrits dans de nombreux ouvrages généraux de chimie comme "Advanced Organic Chemistry" de J.March, Ed. Wiley (1992), "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Ed. Georg Thieme Verlag ou les "Chemical Abstracts" Ed. American Chemical Society ainsi que dans les bases de données informatiques accessibles au public ou de manière plus précise sur des pyrazoles comme décrit dans Houben-Weyl, band E8b, Hetarene III, Teil 2 pages 580-656.

10

[0023] L'invention concerne également des compositions fongicides comportant une quantité efficace d'au moins une matière active de formule (I).

15

Les compositions fongicides selon l'invention comprennent un composé de formule (I) ou de formule (IV) ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé, en association avec un support solide ou liquide, acceptable en agriculture et/ou un agent tensioactif également acceptable en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensioactifs usuels. Ces compositions recouvrent non seulement les compositions prêtes à être appliquées sur la plante ou semence à traiter au moyen d'un dispositif adapté, tel qu'un dispositif de pulvérisation ou de poudrage, mais également les compositions concentrées commerciales qui doivent être diluées avant application sur la culture.

20

[0024] Ces compositions fongicides selon l'invention peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaisseurs, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc. Plus généralement, les matières actives peuvent être combinées à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

30

[0025] D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % (en poids) de matière active, un ou plusieurs supports solides ou liquides et, éventuellement, un ou plusieurs agents tensioactifs.

35

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est combinée pour faciliter son application sur les parties de la plante. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture. Le support peut être

solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc.) ou liquide (eau, alcools, notamment le butanol etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut 5 citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphtalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des 10 alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

15

[0026] Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir la matière active dans de très larges limites, allant de 0,05 % à 95 % (en poids). Leur teneur en agent tensioactif est avantageusement comprise entre 5 % et 20 40 % en poids. Sauf indication contraire les pourcentages donnés dans cette description sont des pourcentages pondéraux.

[0027] Ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour 25 poudrage (à teneur en matière active pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en matière active dans ces granulés étant entre 0,5 et 80 % pour ces derniers cas).

[0028] Les compositions fongicides selon l'invention peuvent encore être utilisées 30 sous forme de poudres pour poudrage ; on peut aussi utiliser des compositions comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser des compositions comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par 35 poudrage.

[0029] Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des

compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les émulsions, les suspensions concentrées, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser).

- 5 [0030] Les suspensions concentrées, applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des antimousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et
 10 10 des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.
- 15 [0031] A titre d'exemple, voici une composition de suspension concentrée :

Exemple SC 1 :

- matière active	500 g
- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
20 - alkylphénol polyéthoxylé	50 g
- polycarboxylate de sodium	20 g
- éthylène glycol	50 g
- huile organopolysiloxanique (antimousse)	1 g
- polysaccharide	1,5 g
25 - eau	316,5 g

- [0032] Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 30 % d'un agent mouillant, de 3 à 20 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0,1 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimoussants, colorants, etc...

Pour obtenir les poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans les mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration

désirée et ces suspensions sont utilisables très avantageusement en particulier pour l'application par exemple sur les feuilles des végétaux ou sur les semences.

[0033] A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables (ou 5 poudres à pulvériser) :

Exemple PM 1

- matière active	50%
- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	2,5%
10 - phénylethylphénol éthoxylé (agent dispersant)	5%
- craie (support inerte)	42,5%

Exemple PM 2 :

- matière active	10%
15 - alcool synthétique oxo de type ramifié, en C13 éthoxylé par 8 à 10 oxyde d'éthylène (agent mouillant)	0,75%
- lignosulfonate de calcium neutre (agent dispersant)	12%
- carbonate de calcium (charge inerte)	q.s.p. 100 %

Exemple PM 3 :

Cette poudre mouillable contient les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions ci-après :

- matière active	75%
- agent mouillant	1,50%
25 - agent dispersant	8%
- carbonate de calcium (charge inerte)	q.s.p. 100%

Exemple PM 4 :

- matière active	90%
30 - alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	4%
- phénylethylphénol éthoxylé (agent dispersant)	6%

Exemple PM 5 :

- matière active	50%
35 - mélange de tensio-actifs anioniques et non ioniques (agent mouillant)	2,5%
- lignosulfonate de sodium (agent dispersant)	5%
- argile kaolinique (support inerte)	42,5%

[0034] Les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être 5 du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

[0035] Les compositions fongicides selon l'invention peuvent être formulées sous la forme de granulés dispersables dans l'eau également compris dans le cadre de 10 l'invention.

Ces granulés dispersables, de densité apparente généralement comprise entre environ 0,3 et 0,6 ont une dimension de particules généralement comprise entre environ 150 et 2000 et de préférence entre 300 et 1500 microns.

15 [0036] La teneur en matière active de ces granulés est généralement comprise entre environ 1 % et 90 %, et de préférence entre 25 % et 90 %.

Le reste du granulé est essentiellement composé d'une charge solide et éventuellement d'adjoints tensio-actifs conférant au granulé des propriétés de dispersibilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être essentiellement de deux types 20 distincts selon que la charge retenue est soluble ou non dans l'eau. Lorsque la charge est hydro-soluble, elle peut être minérale ou, de préférence, organique. On a obtenu d'excellents résultats avec l'urée. Dans le cas d'une charge insoluble, celle-ci est de préférence minérale, comme par exemple le kaolin ou la bentonite. Elle est alors avantageusement accompagnée d'agents tensio-actifs (à raison de 2 à 20 % en poids 25 du granulé) dont plus de la moitié est, par exemple, constituée par au moins un agent dispersant, essentiellement anionique, tel qu'un polynaphtalène sulfonate alcalin ou alcalino terreaux ou un lignosulfonate alcalin ou alcalino-terreaux, le reste étant constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoyl naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreaux. Par ailleurs, bien que cela ne soit pas 30 indispensable, on peut ajouter d'autres adjoints tels que des agents anti-mousse.

[0037] Le granulé selon l'invention peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon plusieurs techniques en soi connues (drageoir, lit fluide, atomiseur, extrusion, etc.). On termine généralement par un concassage suivi 35 d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées ci-dessus. On peut encore utiliser des granulés obtenus comme précédemment puis imprégnés avec une composition contenant la matière active.

De préférence, il est obtenu par extrusion, en opérant comme indiqué dans les exemples ci-après.

Exemple GD1 : Granulés dispersables

5 Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de matière active et 10 % d'urée en perles. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à broches. On obtient une poudre que l'on humidifie avec environ 8 % en poids d'eau. La poudre humide est extrudée dans une extrudeuse à rouleau perforé. On obtient un granulé qui est séché, puis concassé et tamisé, de façon à ne garder respectivement que les granulés 10 d'une dimension comprise entre 150 et 2000 microns.

Exemple GD2 : Granulés dispersables

Dans un mélangeur, on mélange les constituants suivants :

- matière active	75%
15 - agent mouillant (alkynaphtalène sulfonate de sodium)	2%
- agent dispersant (polynaphtalène sulfonate de sodium)	8%
- charge inerte insoluble dans l'eau (kaolin)	15%

20 Ce mélange est granulé en lit fluide, en présence d'eau, puis séché, concassé et tamisé de manière à obtenir des granulés de dimension comprise entre 0,15 et 0,80 mm.

[0038] Ces granulés peuvent être utilisés seuls, en solution ou dispersion dans de l'eau de manière à obtenir la dose cherchée. Ils peuvent aussi être utilisés pour préparer des associations avec d'autres matières actives, notamment fongicides, ces 25 dernières étant sous la forme de poudres mouillables, ou de granulés ou suspensions aqueuses.

[0039] Les composés de l'invention peuvent aussi être mélangés avec un ou plusieurs insecticides, fongicides, bactéricides, acaricides, arthropodicides, 30 nématoctides, attractants ou phéromones ou autres composés à activité biologique. Les mélanges ainsi obtenus ont une activité à spectre élargi. Les mélanges avec d'autres fongicides sont particulièrement avantageux, par exemple les mélanges avec les fongicides de la famille des triazoles, des dérivés de la strobilurine etc. Les composés de la présente invention peuvent avantageusement être utilisés en association avec l'azoxystrobine, le krésoxym-méthyl, la discostrobine, le carbendazim, le thiram, le diéthofencarb, la dodine, le manèbe, le mancozébe, le diflumetorim, l'ethirimol, le bénomyl, le cymoxanil, la fenpropidine, le 35

fenpropimorph, le triadimefon, le captane, le captafol, le folpel, le thiophanate, le thiabendazole, l'acide phosphorique et ses dérivés comme le phosetyl-Al, le chlorothalonil, les compositions fongicides à base de cuivre, le dichloran, le metalaxyl, l'iprodione, la fénamidone, l'oxadixyl, la vinclozoline, le tébuconazole, le bromuconazole, le triticonazole, le difenconazole, le diniconazole, le metconazole, le penconazole, le propiconazole, le prochloraz, le fénarimol, le triadimenol, le furalaxy, les dérivés du cuivre comme l'hydroxyde et l'oxychlorure, le probénazole, l'époxyconazole, la famoxadone, la picoxystrobine, le fludioxonyl, le pyriméthanil, le mépanipyrim, le cyprodinyl, le quinoxyfen, la ferimzone, le fluazinam, la trifloxystrobine, le diméthomorphe, le bénalaxy, la blasticidin-S, le fluquinconazole, le tricyclazole, le fluzilazole, les dérivés de la valinamide, comme par exemple l'iprovalicarb, le flutolanil, la guazatine, l'hexaconazole, l'hymexazol, l'isoprothiolane, la kazugamycine, le pencycuron, le phtalide, le pyroquilon, le tétraconazole, le thifluzamide et la carboxine.

15

[0040] Les compositions selon l'invention sont également utiles pour traiter les semences, par exemple de céréales (blé, seigle, triticale et orge notamment), de pomme de terre, de coton, de pois, de colza, de maïs, de lin ou encore les semences d'arbres forestiers (notamment de résineux). On notera à ce propos que dans le jargon de l'homme de métier, le terme traitement de semences se rapporte en fait au traitement des graines. Les techniques d'application sont bien connues de l'homme de métier et elles peuvent être utilisées sans inconvenient dans le cadre de la présente invention. On pourra citer par exemple le pelliculage ou l'enrobage.

25

[0041] Il a été découvert de façon tout à fait surprenante que les composés de formule (I) selon l'invention sont des composés fongicides actifs sur une très large gamme de champignons phytopathogènes des cultures. Cette activité s'est révélée lors de traitements préventifs, mais aussi lors de traitements curatifs. De plus, cette activité s'est montrée très intéressante même en employant des faibles doses de composés de formule (I).

30

[0042] De façon tout à fait surprenante pour des composés possédant une telle activité (large spectre d'action et faibles doses employées), ces composés de formule (I) ne sont pas ou très faiblement phytotoxiques. C'est-à-dire qu'ils possèdent une très bonne sélectivité vis-à-vis des plantes traitées.

35

Enfin, les composés de formule (I) ont un comportement très favorable au regard de l'environnement en ce sens qu'ils ne sont pas ou très faiblement écotoxiques.

5 [0043] Ainsi, l'invention a pour autre objet un procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que les semences, les feuilles ou les troncs de végétaux ou les sols où poussent ou sont susceptibles de pousser ces végétaux sont traités par application, pulvérisation ou injection d'une quantité efficace (agronomiquement efficace) et non phytotoxique d'une matière active de formule (I) ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture, de préférence sous forme d'une composition fongicide selon l'invention.

10 [0044] Par "quantité efficace et non phytotoxique", on entend une quantité de composition selon l'invention suffisante pour permettre le contrôle ou la destruction des champignons présents ou susceptibles d'apparaître sur les cultures, et n'entraînant pour lesdites cultures aucun symptôme notable de phytotoxicité. Une telle quantité est susceptible de varier dans de larges limites selon le champignon à combattre, le type de culture, les conditions climatiques, et les composés compris dans la composition fongicide selon l'invention. Cette quantité peut être déterminée par des essais systématiques au champ, à la portée de l'homme du métier.

15 20 [0045] La dose de composition appliquée est, en général, de façon avantageuse telle que la dose de matière active est comprise entre 2 et 200 g de matière active par 100 kg de semence, de préférence entre 3 et 150 g par 100 kg dans le cas des traitements de semences.

25 Dans le cas des traitements de végétaux, des doses de 10 à 800 g/ha, de préférence 50 à 300 g/ha sont généralement appliquées en traitement foliaire. Il doit être compris que ces doses sont données à titre purement illustratifs pour les besoins de la présente invention.

30 Ainsi, l'homme du métier sera à même d'évaluer les doses précises de matières actives à appliquer, selon la nature et le degré de développement des cultures, selon la nature des maladies à éradiquer et leur stade d'infestation, ainsi que des conditions édaphiques et climatiques présentes sur le terrain au moment ou avant ou après le ou les traitements.

35 [0046] De même, le nombre et la fréquence des traitements pourra varier en fonction des mêmes critères évoqués précédemment. Ainsi l'homme du métier jugera bon d'effectuer un ou plusieurs traitements de manière préventive, c'est-à-dire avant l'apparition des maladies, associés ou non à un ou plusieurs traitements curatifs,

destinés à éradiquer les maladies déjà apparues.

[0047] L'invention concerne enfin une méthode de protection à titre préventif ou curatif des produits de multiplication des végétaux, ainsi que des végétaux en 5 résultant, contre les maladies fongiques, caractérisée en ce que l'on recouvre lesdits produits d'une dose efficace et non phytotoxique d'une composition selon l'invention.

Parmi les produits de multiplications des végétaux concernés, on peut citer notamment les semences ou graines, et les tubercules.

10 Comme cela a été indiqué précédemment, les modalités de recouvrement des produits de multiplication des végétaux, notamment des semences, sont bien connues dans l'art et font appel en particulier aux techniques de pelliculage ou d'enrobage.

[0048] Les produits et compositions selon l'invention peuvent aussi s'appliquer en 15 application foliaire sur les cultures végétales.

Parmi les végétaux visés par la méthode selon l'invention, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

20 - le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : les fusariose (*Microdochium nivale* et *Fusarium roseum*), les caries (*Tilletia caries*, *Tilletia controversa* ou *Tilletia indica*), la septoriose (*Septoria nodorum*) ;
- le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes de la plante : le piétin-verse (*Pseudocercospora herpotrichoides*), le piétin-échaudage (*Gaeumannomyces graminis*), la fusariose du pied (*F. culmorum*, *F. graminearum*), la fusariose des épis (*F. culmorum*, *F. graminearum*, *Microdochium nivale*), l'helminthosporiose (*Pyrenophora tritici-repentis*) le rhizoctone (*Rhizoctonia cerealis*), l'oïdium (*Erysiphe graminis forma specie tritici*), les rouilles (*Puccinia striiformis* et *Puccinia recondita*) et les scptorioses (*Septoria tritici* et *Septoria nodorum*) ;

25 - le blé et l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies bactériennes et virales, par exemple la jaunisse nanisante de l'orge.

30 - l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : les helminthosporioses (*Pyrenophora graminea*, *Pyrenophora teres* et *Cochliobolus sativus*), le charbon nu (*Ustilago nuda*) et les fusariose (*Microdochium nivale* et *Fusarium roseum*),

35 - l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes de la plante : le piétin-verse (*Pseudocercospora herpotrichoides*), les helminthosporioses (*Pyrenophora teres* et *Cochliobolus sativus*), l'oïdium (*Erysiphe*

- graminis forma specie hordei), la rouille naine (*Puccinia hordei*) et la rhyngosporiose (*Rhynchosporium secalis*) ;
- la pomme de terre, en ce qui concerne la lutte contre les maladies du tubercule (notamment *Helminthosporium solani*, *Phoma tuberosa*, *Rhizoctonia solani*, 5 *Fusarium solani*), le mildiou (*Phytophthora infestans*) et certaines viroses (virus Y) ;
- la pomme de terre en ce qui concerne la lutte contre les maladies du feuillage suivantes : l'alternariose (*Alternaria solani*), le mildiou (*Phytophthora infestans*) ;
- le coton, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des jeunes plantes issues des semences : les fontes de semis et les nécroses du collet 10 (*Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*), la pourriture noire des racines (*Thielaviopsis basicola*) ;
- les cultures protéagineuses, par exemple le pois, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : l'anthracnose (*Ascochyta pisi*, *Mycosphaerella pinodes*), la fusariose (*Fusarium oxysporum*), la pourriture grise 15 (*Botrytis cinerea*), le mildiou (*Peronospora pisi*) ;
- les cultures oléagineuses, par exemple le colza, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : *Phoma lingam*, *Alternaria brassicae* ; *Sclerotinia sclerotiorum*,
- le maïs, en ce qui concerne la lutte contre les maladies des semences : (*Rhizopus sp.*, *Penicillium sp.*, *Trichoderma sp.*, *Aspergillus sp.* et *Gibberella fujikuroi*) ;
- 20 - le lin, en ce qui concerne la lutte contre la maladie des semences : *Alternaria linicola* ;
- les arbres forestiers, en ce qui concerne la lutte contre les fontes de semis (*Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*).
- 25 - les cultures légumières en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semis ou des jeunes plants issus de semences : les fontes de semis et les nécroses du collet (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*, *Rhizoctonia solani*, *Pythium sp.*)
- les cultures légumières en ce qui concerne la lutte contre les maladies 30 suivantes des parties aériennes : la pourriture grise (*Botrytis sp.*), les oïdiums (notamment *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Leveillula taurica*), les fusarioSES (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*), les cladosporioses (*Cladosporium sp.*), les alternarioSES (*Alternaria sp.*), les anthracnoses (*Colletotrichum sp.*), les septorioSES (*Septoria sp.*), le rhizoctone (*Rhizoctonia solani*), les mildious (par exemple *Bremia lactucae*, *Perossonospora sp.*, 35 *Pseudoperonospora sp.*, *Phytophthora sp.*)
- les arbres fruitiers en ce qui concerne les maladies des parties aériennes : la

moniliose (*Monilia fructigena*), la tavelure (*Venturia inaequalis*), l'oïdium (*Sphaerotheca fructigena*)

5 - la vigne en ce qui concerne les maladies du feuillage : notamment la pourriture grise (*Botrytis cinerea*), l'oïdium (*Uncinula necator*), le black-rot (*Guignardia biwellii*), le mildiou (*Plasmopara vitivola*)

- la betterave en ce qui concerne les maladies suivantes des parties aériennes : la cercosporiose (*Cercospora beticola*), l'oïdium (*Erysiphe beticola*), la ramulariose (*Ramularia beticola*)

10 Le blé et l'orge sont les végétaux préférés pour la mise en oeuvre de la méthode selon l'invention.

[0049] La présente invention concerne également le traitement des plantes génétiquement modifiées avec les composés selon l'invention ou les compositions agrochimiques selon l'invention. Les plantes génétiquement modifiées sont des 15 plantes dans le génome desquelles un gène hétérologue codant pour une protéine d'intérêt a été intégré de manière stable.

[0050] Par gène hétérologue codant pour une protéine d'intérêt on entend 20 essentiellement selon l'invention les gènes conférant à la plante transformée de nouvelles propriétés agronomiques, ou les gènes d'amélioration de la qualité agronomique de la plante transformée.

[0051] Parmi les gènes conférant de nouvelles propriétés agronomiques aux plantes 25 transformées, on peut citer les gènes conférant une tolérance à certains herbicides, ceux conférant une résistance à certains insectes, ceux conférant une tolérance à certaines maladies, etc. De tels gènes sont notamment décrits dans les demandes de brevet WO 91/02071 et WO 95/06128.

30 [0052] Parmi les gènes conférant une tolérance à certains herbicides, on peut citer le gène *Bar* conférant une tolérance au bialaphos, le gène codant pour une EPSPS appropriée conférant une résistance aux herbicides ayant l'EPSPS comme cible comme le glyphosate et ses sels (US 4,535,060, US 4,769,061, US 5,094,945, US 4,940,835, US 5,188,642, US 4,971,908, US 5,145,783, US 5,310,667, US 35 5,312,910, US 5,627,061, US 5,633,435, FR 2 736 926), le gène codant pour la glyphosate oxydoréductase (US 5,463,175), ou encore un gène codant pour une HPPD conférant une tolérance aux herbicides ayant pour cible l'HPPD comme les

5 isoxazoles, notamment l'isoxafutole (FR 95 06800, FR 95 13570), les dicétonitriles (EP 496 630, EP 496 631) ou les tricétones, notamment la sulcotrine (EP 625 505, EP 625 508, US 5,506,195). De tels gènes codant pour une HPPD conférant une tolérance aux herbicides ayant pour cible l'HPPD sont décrits dans la demande de brevet WO 96/38567.

10 Dans les cas des gènes codant pour EPSPS ou HPPD, et plus particulièrement pour les gènes ci-dessus, la séquence codant pour ces enzymes est avantageusement précédée par une séquence codant pour un peptide de transit, en particulier pour le peptide de transit dit peptide de transit optimisé décrit dans les brevets US 5,510,471 ou US 5,633,448.

15 [0053] Parmi les gènes conférant de nouvelles propriétés de résistance aux insectes, on citera plus particulièrement les gènes codant pour les protéines *Bt* largement décrites dans la littérature et bien connues de l'homme du métier. On citera aussi les gènes codant pour les protéines extraites de bactéries comme *Photobacterium* (WO 97/17432 & WO 98/08932).

20 [0054] Parmi les gènes conférant de nouvelles propriétés de résistance aux maladies on citera notamment les gènes codant pour les chitinases, les glucanases, l'oxalate oxydase, toutes ces protéines et leurs séquences codantes étant largement décrites dans la littérature, ou encore les gènes codant pour des peptides antibactériens et/ou antifongiques, en particulier des peptides de moins de 100 acides aminés riches en cystéines comme les thionines ou défensines de plantes, et plus particulièrement les 25 peptides lytiques de toutes origines comprenant un ou plusieurs ponts disulfures entre les cystéines et des régions comprenant des acides aminés basiques, notamment les peptides lytiques suivants : l'androctonine (WO 97/30082 et PCT/FR98/01814, déposée le 18 août 1998) ou la drosomicine (PCT/FR98/01462, déposée le 8 juillet 1998). On citera également les gènes codant pour des peptides éliciteurs fongiques, 30 en particulier les élicitines (Kamoun & al., 1993 ; Panabières & al., 1995).

35 [0055] Parmi les gènes modifiant la constitution des plantes modifiées, on peut citer en particulier les gènes modifiant la teneur et la qualité de certains acides gras essentiels (EP 666 918) ou encore la teneur et la qualité des protéines, en particuliers dans les feuilles et/ou les graines desdites plantes. On citera en particulier les gènes codant pour des protéines enrichies en acides aminés soufrés (Korit, A.A. & al., Eur. J. Biochem. (1991) 195, 329-334 ; WO 98/20133 ; WO 97/41239 ; WO 95/31554 ;

WO 94/20828 ; WO 92/14822).

[0056] La présente invention concerne plus particulièrement le traitement des plantes génétiquement modifiées comprenant un gène hétérologue conférant à la plante des propriétés de résistance aux maladies. De manière préférentielle, le gène hétérologue confère à la plante génétiquement modifiée un spectre d'activité complémentaire du spectre d'activité des composés selon l'invention.

Par spectre complémentaire, on entend selon l'invention un spectre d'activité pour le gène hétérologue distinct du spectre d'activité des composés selon 10 l'invention, ou un spectre d'activité portant sur des agents infectieux identiques mais permettant un contrôle identique ou amélioré pour de moindre doses d'application en composés selon l'invention.

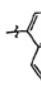
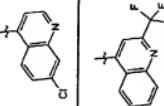
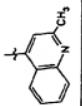
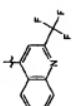
[0057] Le tableau suivant illustre de manière non limitative quelques exemples de 15 composés fongicides selon l'invention (les différents composés ont été analysés par spectrométrie de masse ; la colonne « Masse observée » fournit la masse + 1 ou la masse -1 du pic moléculaire observé) :

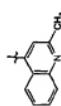
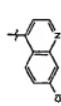
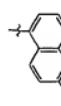
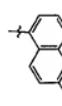
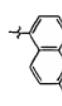
- 38 -

		Massen observert			
	D				
	C				
	B	x	x	x	x
	A				
	n	-	-	2	3

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
4		H			363	
5		H			329	
6		H			331	332 (<i>M</i> +1)
7		H			453	

n^*	A	B	C	D	Massen ohnmolekulare constante
8		H			442
9		H			364
10		H			431
11		H			365
					366 ($M+1$)

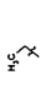
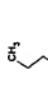
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massen theoretische	Massen observierte
12		H			317	
13		H			351	
14		H			297	
15		H			365	

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé observée	Massé théorique
16		H			311	
17		H			377	
18		H			381	
19		H			315	
20		H			465	

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé thermique observée	Massé obscurée
21		H			431	
22		H			397	
23		H			469	
24		H			355	

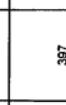
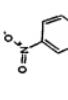
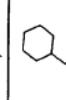
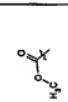
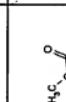
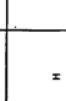
R^1	A	B	C	D	Massen theoretische observe
25		-			397
26		-			423
27		-			391
28		-			499

<i>n</i>	A	B	C	D	Massé théorique observée
29		H			329
30		H			431
31		H			393
32		H			423
33		H			363

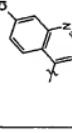
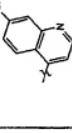
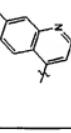
<i>n</i> ^a	A	B	C	D	Masses observed	Masses theoretical
34		H			331	
35		H			373	
36		H			399	

n^*	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
37		H			463	
38			H			365
39						366 (M^{+*})
40						297
						364

- 48 -

<i>n</i> ^a	A	B	C	D	Masse theoretische obserwir. ^b
41		H			408
42		H			397
43		H			416
44		H			357

<i>n</i> *	A	B	C	D	Massé thionique	Massé obsérée
45		H			367	368 (<i>M</i> +1)
46		H			394	393 (<i>M</i> -1)
47		H			367	368 (<i>M</i> +1)
48		H			301	300 (<i>M</i> -1)

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé obscurée
49		H			451 452 (<i>M</i> +1)
50		H			383 384 (<i>M</i> +1)
51		H			315 316 (<i>M</i> +1)
52		H			394 395 (<i>M</i> +1)

<i>n'</i>	A	B	C	D	Masses théorique obtenue
53		H			363 384 (M+1)
54		H			353
55		X			436
56		X			451

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
57		H			476	
58		H			374	
59		H			496	
60		H			402	

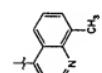
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique observée
61		H			372 373 (M+1)
62		H			349 350 (M+1)
63		H			379 380 (M+1)
64		H			417 418 (M+1)
65		H			377 376 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
66		H			383	384 (M+1)
67		H			360	361 (M+1)
68		H			346	347 (M+1)
69		H			386	387 (M+1)
70		H			297	

<i>n</i> *	A	B	C	D	Masses théorique observée.
71		H			311
72		H			311
73		H			313
74		H			365

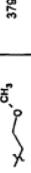
n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
75		H			345	
76		H			287	
77		H			311	
78		H			325	

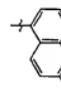
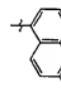
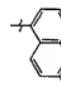
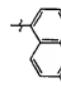
n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
79		H			325	325
80		H			327	327
81		H			379	379
82		H			359	359

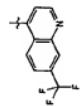
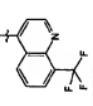
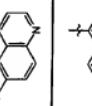
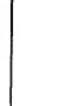
n°	A	B	C	D	Masses théorique observée
83		H			311
84		H			447 448 (M+1)
85		H			393 394 (M+1)
86		H			379 380 (M+1)

n^*	A	B	C	D	Massé théorique observée
87		H			311 312 ($M+1$)
88		H			345
89		H			325
90		H			325
91		H			341

<i>n</i> *	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
92		H			339	
93		H			339	
94		H			393	
95		H			373	

<i>n</i> *	A	B	C	D	Masses théoriques	Masses observées
96		H			379	380 (<i>M</i> +1)
97		H			379	380 (<i>M</i> +1)
98				H	269	
99					347	

<i>n</i> *	A	B	C	D	Masses théoriques	Masses observées
100		H			379	380 (M+1)
101		H			359	360 (M+1)
102		H			347	
103		H			345	346 (M+1)

<i>n</i> *	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
104		H			351	
105		H			351	
106		H			301	
107		H			301	

n°	A	B	C	D	Masses observées
					thiodione
108		H			301
109		H			361
110		H			331
111		H			327

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé obtenue
1112		H			331	
1113		H			325	
1114		H			361	
1115		CH ₃	H	CH ₃ -C(=O)-	315	

n°	A	B	C	D	Masses théoriques	Masses observées
116		H			365	
117		H			355 356 (M+1)	355
118		H			438 439 (M+1)	438
119		H			433 434 (M+1)	433

n°	A	B	C	D	Massa théorique	Massa observée
120				H	365	365 (M+1)
121				H	365	366 (M+1)
122				H	297	298 (M+1)
123				H	365	365 (M+1)

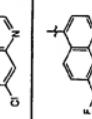
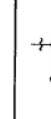
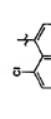
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
124				H	331	330 (M-1)
125				H	449	450 (M+1)
126				H	483	484 (M+1)
127				H	424	425 (M+1)

<i>n</i> *	A	B	C	D	Masses observées
128				H	379 380 (<i>M</i> +1)
129				H	311 312 (<i>M</i> +1)
130				H	340 (<i>M</i> -1)
131				H	365 366 (<i>M</i> +1)

n°	A	B	C	D	Masses théoriques	Masses observées
132				H	397	398 (M+1)
133				H	413	414 (M+1)
134				H	405	406 (M+1)
135				H	331	
136					315	316 (M+1)

<i>n</i> *	A	B	C	D	Masses observées
137		H			315 316 (M+1)
138		H			315 316 (M+1)
139		H			375 376 (M+1)
140		H			345 346 (M+1)

r^*	A	B	C	D	Massen theoretische: obereide
141		H			341 342 (M+1)
142		H			345 346 (M+1)
143		H			339 340 (M+1)
144		H			375 376 (M+1)

<i>r'</i>	A	B	C	D	Massen theorie observierte
145		H			330 331 (<i>M</i> +1)
146		H			335
147		H			335
148		H			335

- 74 -

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
149		H			359	360 (M+1)
150		H			371	372 (M+1)
151		H			359	360 (M+1)
152		H			363	364 (M+1)
153		H			388	389 (M+1)

- 75 -

n°	A	B	C	D	Massé théorique observée
154		H			375 376 (M+1)
155		H			389 390 (M+1)
156		H			391 392 (M+1)
157		H			369 370 (M+1)
158		H			385 386 (M+1)

- 76 -

n°	A	B	C	D	Massé théorique obtenue
159	A polymer repeat unit consisting of a 2-chlorophenyl ring connected to a polymer chain.	H	A polymer repeat unit consisting of a propoxy group (-O-CH ₂ -CH=CH ₂) attached to a polymer chain via a carbonyl group.	A polymer repeat unit consisting of a methoxy group (-O-CH ₃) attached to a polymer chain via a carbonyl group.	387 388 (M+1)
160	A polymer repeat unit consisting of a 2-chlorophenyl ring connected to a polymer chain.	H	A polymer repeat unit consisting of a methoxy group (-O-CH ₃) attached to a polymer chain via a carbonyl group.	A polymer repeat unit consisting of a methoxy group (-O-CH ₃) attached to a polymer chain via a carbonyl group.	369 370 (M+1)
161	A polymer repeat unit consisting of a 2-chlorophenyl ring connected to a polymer chain.	H	A polymer repeat unit consisting of a methoxy group (-O-CH ₃) attached to a polymer chain via a carbonyl group.	A polymer repeat unit consisting of a methoxy group (-O-CH ₃) attached to a polymer chain via a carbonyl group.	371 372 (M+1)
162	A polymer repeat unit consisting of a 2-chlorophenyl ring connected to a polymer chain.	H	A polymer repeat unit consisting of a methoxy group (-O-CH ₃) attached to a polymer chain via a carbonyl group.	A polymer repeat unit consisting of a methoxy group (-O-CH ₃) attached to a polymer chain via a carbonyl group.	373 374 (M+1)
163	A polymer repeat unit consisting of a 2-chlorophenyl ring connected to a polymer chain.			A polymer repeat unit consisting of a methoxy group (-O-CH ₃) attached to a polymer chain via a carbonyl group.	394 395 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
164	A polymer repeating unit consisting of a 2-chloro-4-nitrophenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃). The polymer chain extends from the ortho position of the ring.	H	A molecule with a 2-methoxy-4-nitrophenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃).	A molecule with a 2,4-dimethoxyphenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃).	471	472 (M+1)
165	A polymer repeating unit consisting of a 2-chloro-4-nitrophenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃). The polymer chain extends from the ortho position of the ring.	H	A molecule with a 2-methoxy-4-nitrophenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃).	A molecule with a 2,4-dimethoxyphenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃).	388	389 (M+1)
166	A polymer repeating unit consisting of a 2-chloro-4-nitrophenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃). The polymer chain extends from the ortho position of the ring.	H	A molecule with a 2-methoxy-4-nitrophenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃).	A molecule with a 2,4-dimethoxyphenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃).	356	357 (M+1)
167	A polymer repeating unit consisting of a 2-chloro-4-nitrophenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃). The polymer chain extends from the ortho position of the ring.	H	A molecule with a 2-methoxy-4-nitrophenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃).	A molecule with a 2,4-dimethoxyphenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃).	490	491 (M+1)
168	A polymer repeating unit consisting of a 2-chloro-4-nitrophenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃). The polymer chain extends from the ortho position of the ring.	H	A molecule with a 2-methoxy-4-nitrophenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃).	A molecule with a 2,4-dimethoxyphenyl ring linked via its para position to a methoxy group (-O-CH ₃).	355	356 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique observée
169		H			508 509 (M+1)
170		H			388 389 (M+1)
171		H			370 371 (M+1)
172		H			414 415 (M+1)

<i>n</i> *	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
173	(Polymer repeat unit with a 2-chloro-4-pyridyl group)	H	(Prop-1-en-1-yl 2-methyl-4-pyridylcarboxylate)	(Prop-1-en-1-yl 2-methoxy-4-pyridylcarboxylate)	368	368 (<i>M</i> +1)
174	(Polymer repeat unit with a 2-chloro-4-pyridyl group)	H	(2-(2,2,2-trifluoroethyl)-4-pyridylcarboxylic acid)	(2-(2,2,2-trifluoroethyl)-4-methoxy-4-pyridylcarboxylic acid)	410	411 (<i>M</i> +1)
175	(Polymer repeat unit with a 2-chloro-4-pyridyl group)	H	(2-(2,2,2-trifluoroethyl)-4-pyridylcarboxylic acid)	(2-(2,2,2-trifluoroethyl)-4-methoxy-4-pyridylcarboxylic acid)	490	491 (<i>M</i> +1)
176	(Polymer repeat unit with a 2-chloro-4-pyridyl group)	H	(2-(2-methoxyethyl)-4-pyridylcarboxylic acid)	(2-(2-methoxyethyl)-4-methoxy-4-pyridylcarboxylic acid)	404	405 (<i>M</i> +1)

- 80 -

<i>n</i>	A	B	C	D	Massen ionenpeak intensität	Massen ionenpeak intensität
177		H			358	359 (M+1)
178		H			344	345 (M+1)
179		H			376	377 (M+1)
180		H			393	

- 81 -

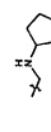
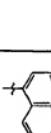
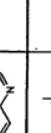
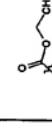
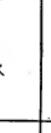
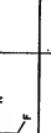
n°	A	B	C	D	Masse réduite	Masse obscurée
181		H			379	
182		H			345	
183		H			413	
184		H			413	

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
185		H			413	
186				H	335	
187					385 (M+1)	
188					345	346 (M+1)

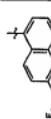
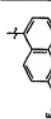
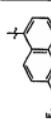
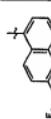
- 83 -

<i>n</i>	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
189		H			389	390 (<i>M</i> +1)
190		H			342	343 (<i>M</i> +1)
191		H			432	433 (<i>M</i> +1)
192		H			301	
193		H			461	

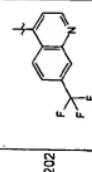
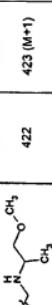
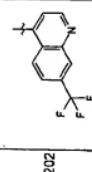
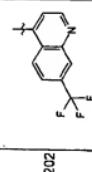
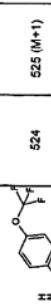
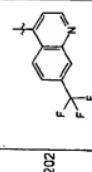
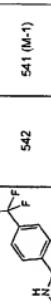
- 84 -

<i>n</i> *	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
194		-			384	
195		-			393	
196		-			523	524 (<i>M</i> +1)
197		-			393	394 (<i>M</i> +1)

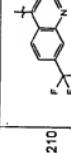
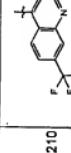
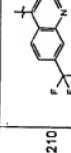
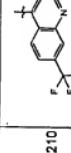
- 85 -

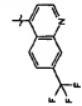
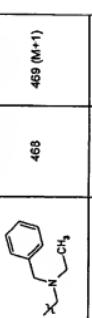
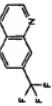
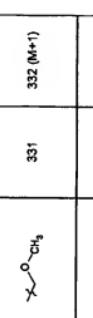
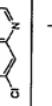
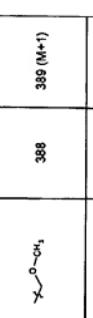
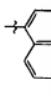
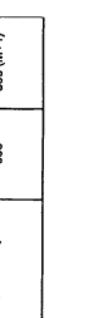
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massen theorie berechnet	Massen observiert
198		H			463	462 (M-1)
199		H			441	442 (M+1)
200		H			505	506 (M+1)
201		H			475	476 (M+1)

- 86 -

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
202		H			422	423 (M+1)
203		H			390	391 (M+1)
204		H			524	525 (M+1)
205		H			542	541 (M-1)

<i>n</i>	A	B	C	D	Massé thermique	Massé observée
206		H			435	434 (M+1)
207					446	447 (M+1)
208			H		422	423 (M+1)
209			H		404	405 (M+1)

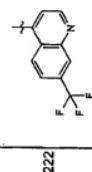
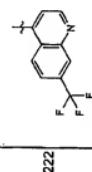
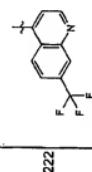
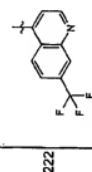
<i>n</i>	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
210		H				416 417 (<i>M</i> +1)
211			H			402 403 (<i>M</i> +1)
212						482 483 (<i>M</i> +1)
213						450 451 (<i>M</i> -1)

n°	A	B	C	D	Massé obtenue	Massé théorique
214		H			468	469 (M+1)
215		H			331	332 (M+1)
216		H			388	389 (M+1)
217		H			398	399 (M+1)

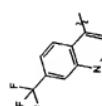
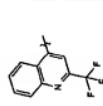
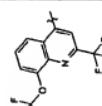
- 90 -

n°	A	B	C	D	Massé théorique observée
218				H	379 380 (M+1)
219					438 437 (M+1)
220					436 437 (M+1)
221					394 395 (M+1)

- 91 -

<i>n</i> *	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
222		H			472	473 (M+1)
223		H			505	506 (M+1)
224		H			403	404 (M+1)
225		H			335	336 (M+1)

- 92 -

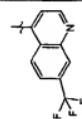
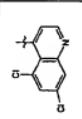
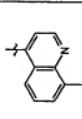
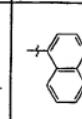
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
226		$\gamma\text{-CH}_3$		H		335 335 (M+1)
227		$\gamma\text{-CH}_3$		H		335 335 (M+1)
228		$\gamma\text{-CH}_3$		H		419 420 (M+1)

- 93 -

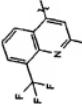
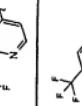
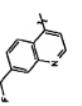
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé observée	
229				H	453 454 (<i>M</i> +)	
230				H	349 350 (<i>M</i> +)	
231						394 395 (<i>M</i> +)

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massen absorbtion.
232	(Polymer repeat unit)	H			374 375 (<i>M</i> +1)
233	(Polymer repeat unit)	H			354 355 (<i>M</i> +1)
234	(Polymer repeat unit)	H			354 355 (<i>M</i> +1)
235	(Polymer repeat unit)	H			370 371 (<i>M</i> +1)

- 95 -

n°	A	B	C	D	Massé
					observée
236		H		X-CH ₃	364 365 (M+1)
237		H		X-CH ₃	364 365 (M+1)
238		H		X-CH ₃	364 365 (M+1)
239		H ₃ C-X		H	364 365 (M+1)

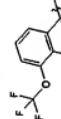
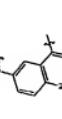
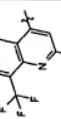
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
240		H		$\gamma\text{-CH}_3$	330	331 (<i>M</i> +1)
241		$\text{H}_3\text{C}-\text{X}$		H	330	331 (<i>M</i> +1)
242		$\gamma\text{-CH}_3$		$\text{O}-\text{CH}_3$	301	302 (<i>M</i> +1)
243		$\gamma\text{-CH}_3$		$\text{O}-\text{CH}_3$	335	336 (<i>M</i> +1)
244		$\text{H}_3\text{C}-\text{X}$		$\text{N}\equiv\text{X}$	$\gamma\text{-NH}_2$	283
						284 (<i>M</i> +1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé ionisée observée
245				H	447	448 (M+1)
246				H	379	380 (M+1)
247				H	379	380 (M+1)

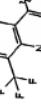
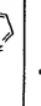
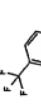
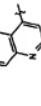
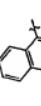
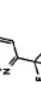
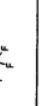
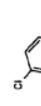
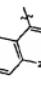
- 98 -

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé observée	Massé théorique
249				H	379	380 (<i>M</i> +1)
249				H	345	346 (<i>M</i> +1)
250				H	379	380 (<i>M</i> +1)
251				H	345	346 (<i>M</i> +1)

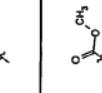
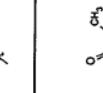
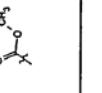
- 99 -

<i>n</i>	A	B	C	D	Massé théorique observee	Massé théorique $M + 1$
252				H	463	464 ($M + 1$)
253				H	393	394 ($M + 1$)
254				H	447	448 ($M + 1$)

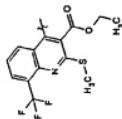
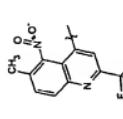
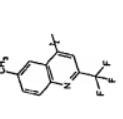
- 100 -

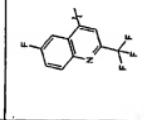
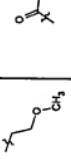
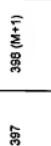
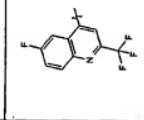
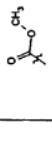
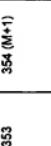
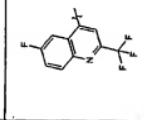
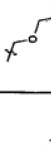
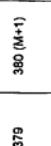
n°	A	B	C	D	Massé théorique observée
255				H	379 380 (M+1)
256				H	379 380 (M+1)
257				H	379 380 (M+1)
258				H	345 346 (M+1)

- 101 -

<i>n</i> *	A	B	C	D	Massen m/z der Ionen abgespalten	Massen m/z der Ionen abgespalten
259				H	379	380 (M+1)
260				H	345	346 (M+1)
261				H	463	464 (M+1)

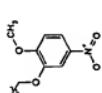
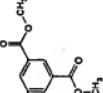
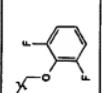
- 102 -

<i>n</i>	A	B	C	D	Massen thorium observate
262				H	497 498 (<i>M</i> +1)
263				H	438 437 (<i>M</i> -1)
264				H	393 394 (<i>M</i> +1)

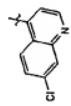
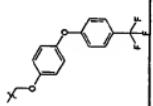
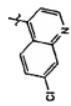
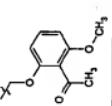
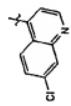
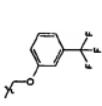
<i>m</i> *	A	B	C	D	Massen obstabile Thiophore	Massen obstabile (M+1)
265				H	397	399 (M+1)
266				H	353	354 (M+1)
267				H	379	380 (M+1)

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
268				H	359	358 (M-1)
269				H	393	394 (M+1)
270				H	407	406 (M+1)
271					H	453
						454 (M+1)

- 105 -

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massa obtida.	Massa teórica
272		H			468	469 (M+1)
273		H			509	510 (M+1)
274		H			429	430 (M+1)

- 106 -

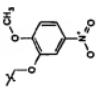
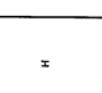
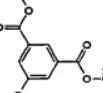
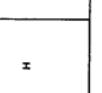
<i>n</i>	A	B	C	D	Massa monóxido observada
275		H			553 554 (M+1)
276		H			465 466 (M+1)
277		H			461 462 (M+1)

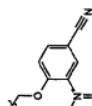
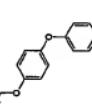
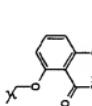
n°	A	B	C	D	Massé obtenue Thionique	Massé obtenue
278		H			418	419 (M+1)
279		H			472	473 (M+1)
280		H			521	522 (M+1)
281		H			513	514 (M+1)

- 108 -

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
282		H			547	548 (M+1)
283		H			507	508 (M+1)
284		H			525	526 (M+1)
285		H			487	488 (M+1)

- 109 -

n	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
286		H			502	503 (M+1)
287		H			543	544 (M+1)
288		H			463	464 (M+1)

n^*	A	B	C	D	Massen obstetrisch theridium	Massen obstetrisch
289		H			497	498 ($M+1$)
290		H			587	588 ($M+1$)
291		H			499	500 ($M+1$)

- 111 -

n'	A	B	C	D	Mass theorétique	Massé obtenue
292		H			495	496 (M+1)
293		H			452	453 (M+1)
294		H			608	609 (M+1)
295		H			506	507 (M+1)

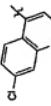
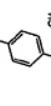
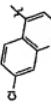
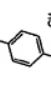
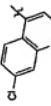
<i>n</i> ^a	A	B	C	D	Masses obtenues
296		H			555 556 (M+1)
297		H			634 635 (M+1)
298		H			563 564 (M+1)
299		H			547 548 (M+1)

<i>n</i>	A	B	C	D	Massé obtenue lithium-	Massé obtenue
300		H			567	568 (M+1)
301			H		591	592 (M+1)
302				H	541	542 (M+1)
303				H	559	560 (M+1)

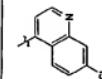
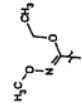
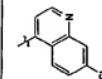
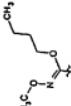
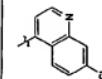
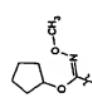
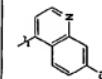
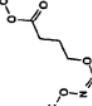
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
304		$\text{H}_3\text{C}-\text{X}$		H	288	289 ($M+1$)
305		$\text{H}_3\text{C}-\text{X}$		XNH_2	317	318 ($M+1$)
306		$\text{H}_3\text{C}-\text{X}$			388	389 ($M+1$)
307		$\text{H}_3\text{C}-\text{X}$			374	375 ($M+1$)

<i>n</i> *	A	B	C	D	Massen theorie	Massen observate
308		H			402	403 (<i>M</i> +1)
309		H			414	415 (<i>M</i> +1)
310		H			446	447 (<i>M</i> +1)

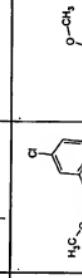
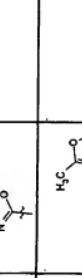
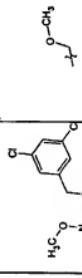
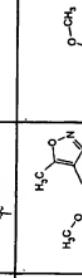
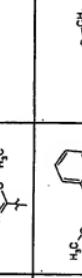
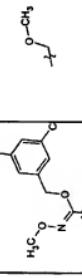
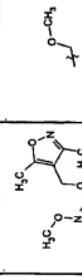
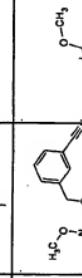
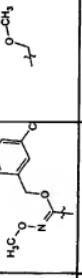
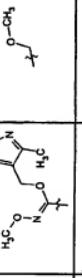
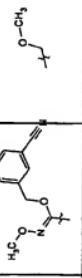
<i>n</i> *	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
311		H			454	455 (M+1)
312		H			481	482 (M+1)
313		H			528	529 (M+1)

m^+	A	B	C	D	Massé inconnue	Massé observée
314		H			504	505 ($M+1$)
315		H			504	505 ($M+1$)
316					455	456 ($M+1$)

<i>n</i> ^t	A	B	C	D	Massé théorique observée
317		H			534 535 (<i>M</i> +1)
318		H			461 462 (<i>M</i> +1)
319		H			388 389 (<i>M</i> +1)

<i>n</i> *	A	B	C	D	Massé thermique	Massé chimique
320		H			374	375 (<i>M</i> +1)
321		H			402	403 (<i>M</i> +1)
322		H			414	415 (<i>M</i> +1)
323		H			446	447 (<i>M</i> +1)

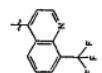
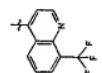
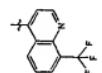
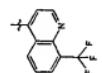
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique observée
324		H			454 455 (<i>M</i> +1)
325		H			481 482 (<i>M</i> +1)
326		H			528 529 (<i>M</i> +1)

<i>n</i> ¹	A	B	C	D	Massen thermique observée
327		H			504 505 (<i>M</i> +1)
328		H			504 505 (<i>M</i> +1)
329		H			455 456 (<i>M</i> +1)
330		H			461 462 (<i>M</i> +1)

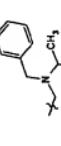
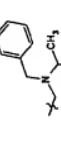
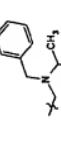
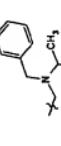
n^*	A	B	C	D	Massé théorique observée
331	 <chem>*C(=O)OC(C)(C)C1=C(Cl)C=CC2=C(Br)N=C2C1</chem>		 <chem>*C(=O)OC(C)(C)C1=C(Cl)C=CC2=C(Br)N=C2C1</chem>	H	409 410 ($M+1$)
332	 <chem>*C(=O)OC(C)(C)C1=C(Cl)C=CC2=C(F)N=C2C1</chem>	H	 <chem>*C(=O)OC(C)(C)C1=C(Cl)C=CC2=C(F)N=C2C1</chem>		505 505 ($M+1$)
333	 <chem>*C(=O)OC(C)(C)C1=C(Cl)C=CC2=C(F)N=C(F)C2C1</chem>	H	 <chem>*C(=O)OC(C)(C)C1=C(Cl)C=CC2=C(F)N=C(F)C2C1</chem>		390 390 ($M+1$)
334	 <chem>*C(=O)OC(C)(C)C1=C(Cl)C=CC2=C(F)N=C(F)C2C1</chem>	H	 <chem>*C(=O)OC(C)(C)C1=C(Cl)C=CC2=C(F)N=C(F)C2C1</chem>		446 446 ($M+1$)

n°	A	B	C	D	Massé théorique.	Massé observée.
335		H			404	404 (M+1)
336		H			416	416 (M+1)
337		H			448	448 (M+1)

n^*	A	B	C	D	Massen ionenbase	Massen chloroform
338		H				402 403 ($M+1$)
339		H			482	481 ($M+1$)
340		H			450	451 ($M+1$)

<i>n</i> *	A	B	C	D	Massé thionique	Massé obscurée
341		H			468	469 (M+1)
342		H			474	475 (M+1)
343		H			412	413 (M+1)
344		H			388	389 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique observée
345		H			370 371 (M+1)
346		H			362 363 (M+1)
347		H			414 415 (M+1)
348		H			368 369 (M+1)

n'	A	B	C	D	Massen informate	Massen charaktere
349		H			446	449 ($M+1$)
350		H			416	417 ($M+1$)
351		H			434	435 ($M+1$)
352		H			440	441 ($M+1$)

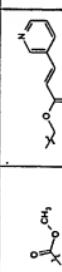
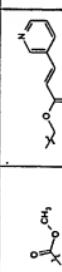
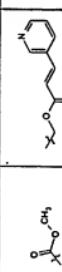
<i>n</i> *	A	B	C	D	Masses théorique observee	Masses observée
353		H			460	461 (M+1)
354				H	438	439 (M+1)
355				H	365	366 (M+1)
356				X-OH	303	304 (M+1)

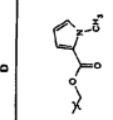
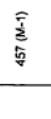
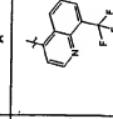
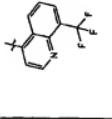
<i>n</i> *	A	B	C	D	Masses thermique observée	Masses thermique observée
357				H	457	458 (M+1)
358				H	406	407 (M+1)
359				N≡X	298	299 (M+1)
360				H	464	465 (M+1)

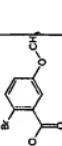
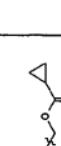
n°	A	B	C	D	Massé théorique obtenue
361		H			424 425 (M+1)
362		H			423 424 (M+1)
363		H			466 467 (M+1)
364		H			529 530 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
365		H			385	385 (M+1)
366		H			359	360 (M+1)
367		H			401	402 (M+1)
368		H			384	385 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé thermique observée	Massé thermique (M+1)
369		H			369	390 (M+1)
370		H			363	384 (M+1)
371		H			429	450 (M+1)
372		H			395	396 (M+1)

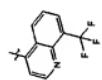
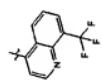
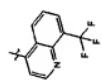
n°	A	B	C	D	Masses observées thermiques
373		H			427 428 (M+1)
374		H			448 449 (M+1)
375		H			479 480 (M+1)
376		H			498 497 (M-1)

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
377		H			458	457 (<i>M</i> -1)
378		H			457	458 (<i>M</i> +1)
379		H			500	501 (<i>M</i> +1)

n^*	A	B	C	D	Massé théorique observée
380		H			563 564 ($M+1$)
381					419 420 ($M+1$)
382					393 394 ($M+1$)

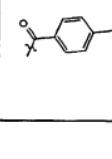
n°	A	B	C	D	Massé lithionique observée
383		H			435 434 (M-1)
384		H			418 419 (M+1)
385		H			423 422 (M-1)

n°	A	B	C	D	Massue théorique	Massue observée
386		H			417	418 (M+1)
387		H			463	462 (M-1)
388		H			419	418 (M-1)

<i>n</i> *	A	B	C	D	Masses obtenues	Masses obstacées
389		H			461	460 (<i>M</i> +1)
390		H			482	483 (<i>M</i> +1)
391		H			513	514 (<i>M</i> +1)

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique observée
392				H	393 394 (<i>M</i> +1)
393				H	489 490 (<i>M</i> +1)
394					373 374 (<i>M</i> +1)
395				H	347 348 (<i>M</i> +1)

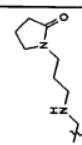
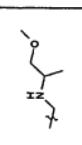
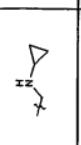
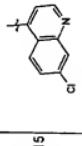
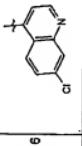
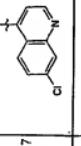
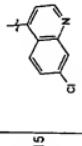
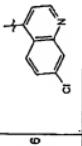
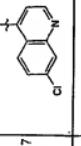
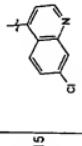
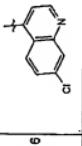
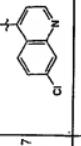
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
396		H			401 (M+1)	400
397					379	380 (M+1)
398					301	302 (M+1)
399					315	316 (M+1)

<i>n</i> ⁺	A	B	C	D	Masses thermique	Masses observée
400						485 (M+2)
401						409
402						410 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique observee	Massé observee (M+1)
403				H	376	376 (M+1)
404				H	321	322 (M)
405					331	332 (M+1)
406				H	325	326 (M+1)
407					355	356 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masses observées théoriques
		H	H	H	441
408					
409					
410					

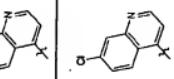
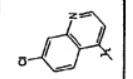
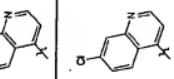
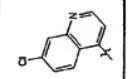
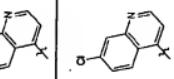
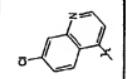
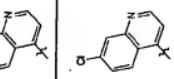
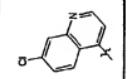
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé triduite observée
411		H			524
412		H			389
413		H			429
414		H			471

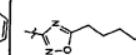
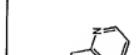
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique obtenue	Massé observée
415		H			441	368
416		H			356	490
417		H			356	490
418		H			356	490

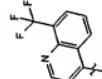
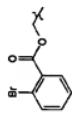
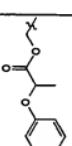
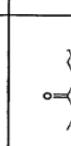
n^*	A	B	C	D	Massé théorique observée
419		H			448
420		H			474
421					485
422					486 (M^{+1})
					457
					458 ($M+1$)

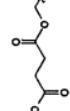
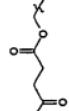
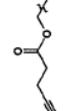
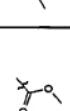
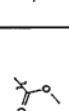
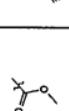
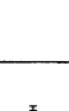
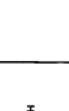
n^*	A	B	C	D		Masse theoretische	
						observed	
423		H				398 (M+1)	
424		H				449	451 (M+2)
425		H				359	360 (M+1)
426		H				428	430 (M+1)
427		H				330	331 (M+1)

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique observée
428		H			440 441 (<i>M</i> +1)
429		H			470 471 (<i>M</i> +1)
430		H			409 412 (<i>M</i> +3)
431		H			420 421 (<i>M</i> +1)
432		/ <i>s</i> X			377 378 (<i>M</i> +1)

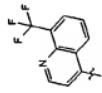
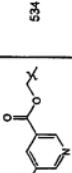
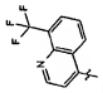
<i>n</i>	A	B	C	D	Massé observée lithionique	Massé observée
433		H			381	382 (M+1)
434		H			385	386 (M+1)
435		H			423	424 (M+1)
436		H			457	458 (M+1)

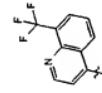
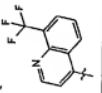
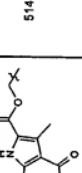
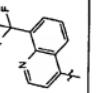
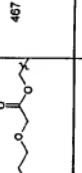
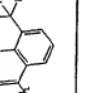
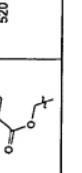
<i>n'</i>	A	B	C	D	Masses observées	Masses théoriques
437		H			447 448 (<i>M</i> +1)	426 (<i>M</i> +1)
438		H			425	426 (<i>M</i> +1)
439					H	462

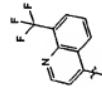
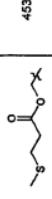
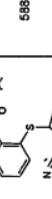
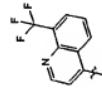
n^*	A	B	C	D	Massé théorique observée
440		H			533
441		H			531
442		H			499
443		H			421

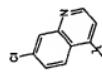
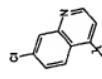
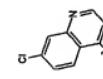
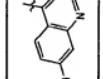
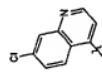
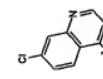
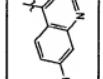
<i>n</i>	A	B	C	D	Massen obenstehende Unterone	Massen
444		H			465	
445		H			449	
446		H			431	
447		H			471	

n'	A	B	C	D	Massen theorie:	Massen observiert:
448		H			444	
449		H			469	
450		H			534	
451		H			535	

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé infrarouge	Massé chimique
452		H				534
453						541
454						573

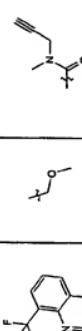
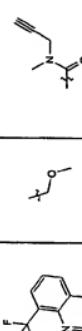
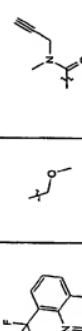
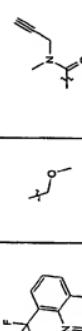
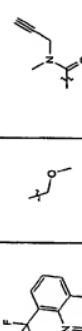
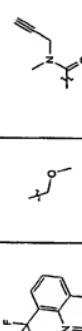
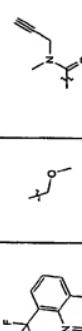
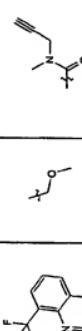
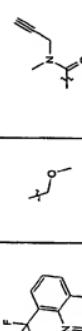
<i>n</i> *	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
455		H			559	
456		H			514	
457		H			467	
458		H			520	

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé titrationne observée	Massé observée
459		H			453	
460				H		588
461			H			463

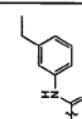
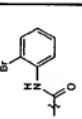
n^*	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
462		H			455	470 ($M+1$)
463		H			455	486 ($M+1$)
464		H			423	424 ($M+1$)

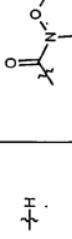
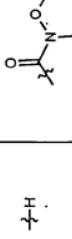
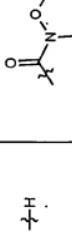
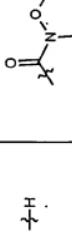
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique observée
465	(Polymer repeat unit)	(Counterion)	(Counterion)	(Counterion)	393 394 (<i>M</i> +1)
466	(Polymer repeat unit)	(Counterion)	(Counterion)	H	479 480 (<i>M</i> +1)
467	(Polymer repeat unit)	(Counterion)	(Counterion)	(Counterion)	441 443 (<i>M</i> +2)
468	(Polymer repeat unit)	(Counterion)	(Counterion)	(Counterion)	326 330 (<i>M</i> +2)

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massen ionenende-	Massen ionenende-
469				H	294	295 (M+1)
470					409	412 (M+3)
471					332	333 (M+1)
472					422	423 (M+1)

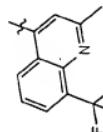
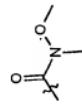
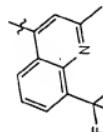
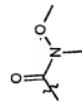
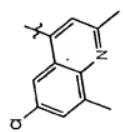
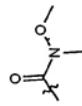
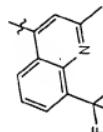
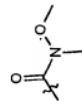
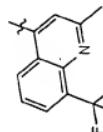
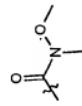
<i>n'</i>	A	B	C	D	Massen obereide thiobutane	Massen obereide (M+1)
473				H	402	403 (M+1)
474				H	444	445 (M+1)
475				H	393	394 (M+1)

<i>n</i> *	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
476				H	365	
477				H	463	464 (M+1)
478				H	364	365 (M+1)

<i>n'</i>	A	B	C	D	Massé théorique observée
479				H	454 455 (M+1)
480				H	504 503 (M-1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
481					367	
482					354	355 (M+1)
483					354	355 (M+1)
484					388	389 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
485		-H			340	341 (M+1)
486		-H			356	357 (M+1)
487		-H			354	355 (M+1)
488		-H			354	355 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
488		-H			408	408 (M+1)
489		-H			388	388 (M+1)
490		-H			326	326 (M+1)
491		-H			394	395 (M+1)
492		-H				

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
493		-H			340	341 (M+1)
494		-H			394	395 (M+1)
495		-H			344	345 (M+1)
496		-H			344	345 (M+1)

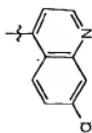
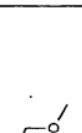
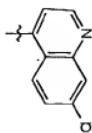
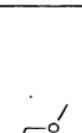
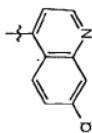
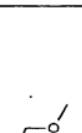
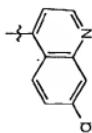
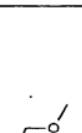
n°	A	B	c	D	Massé théorique	Massé observée
497		$\frac{1}{2}H$			344	345 (M+1)
498		$\frac{1}{2}H$			404	405 (M+1)
499		$\frac{1}{2}H$			374	375 (M+1)
500		$\frac{1}{2}H$			374	375 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
501					448	419 (M+1)
502					404	405 (M+1)
503					380	
504					331	332 (M+1)

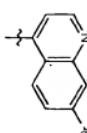
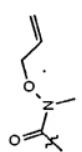
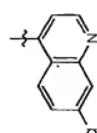
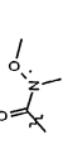
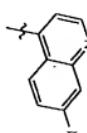
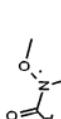
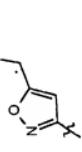
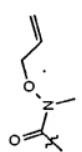
n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
505					329	330 (M+1)
506					355	356 (M+1)
507					384	385 (M+1)
508					376	377 (M+1)

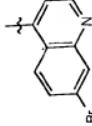
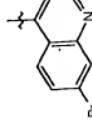
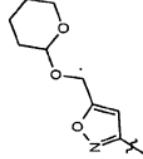
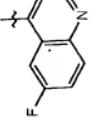
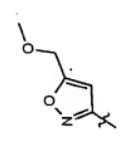
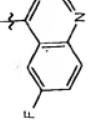
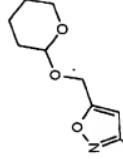
n°	A	B	C	D	Masses théorique	Masses observée
509					358	
510					365	
511					371	
512					360	

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
513		H^+			359	360 ($M+1$)
514		H^+			414	415 ($M+1$)
515		H^+			428	429 ($M+1$)
516		H^+			407	409 ($M+1$)

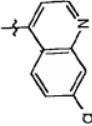
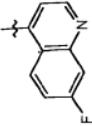
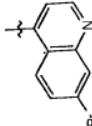
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
517					358	359 (M+1)
518					404	405 (M+1)
519					389	390 (M+1)
520					375	376 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
521					387	388 (M+1)
522					313	
523					425	426 (M+1)
524					313	

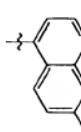
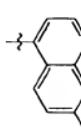
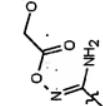
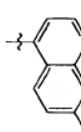
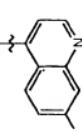
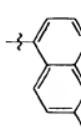
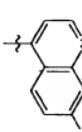
n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
525					373	387 (M+1)
526					386	358 (M+1)
527					428	428 (M+1)
528					428	428 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observé
529					456	457 (M+1)
530					498	499 (M+1)
531					368	369 (M+1)
532					438	439 (M+1)

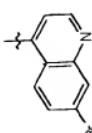
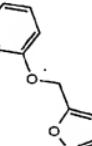
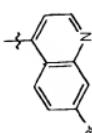
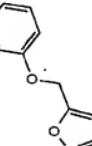
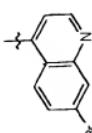
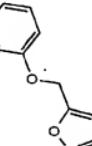
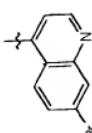
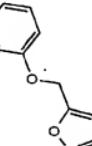
n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
533		--H			406	407 ($M+1$)
534		--H			412	413 ($M+1$)
535		--H			454	455 ($M+1$)
536		--H			426	427 ($M+1$)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
537					446	447 (M+1)
538					407	408 (M+1)
539					467	468 (M+1)

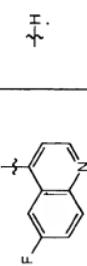
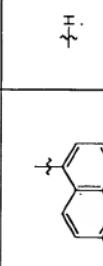
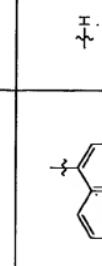
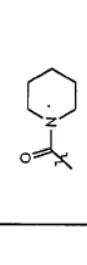
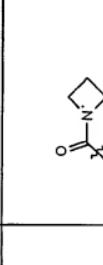
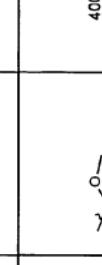
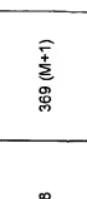
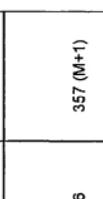
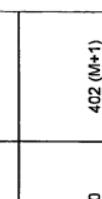
n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
540		$\dot{-}H$			442	443 (M+1)
541		$\dot{-}H$			328	
542		$\dot{-}H$			340	
543		$\dot{-}H$			340	

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
544					355	356 (M+1)
545					403	
546					358	359 (M+1)
547					385	386 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
548					422	423 (M+1)
549					486	487 (M+1)
550					470	471 (M+1)

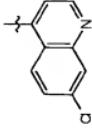
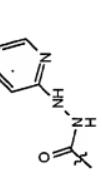
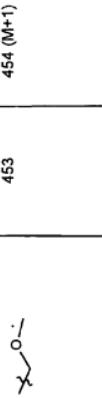
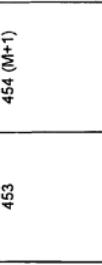
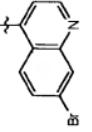
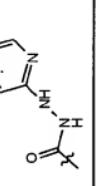
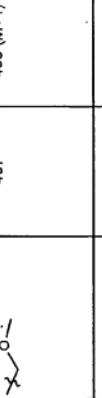
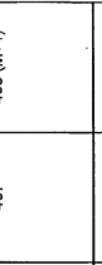
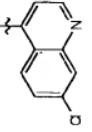
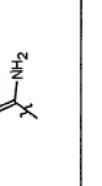
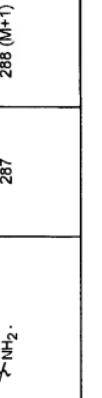
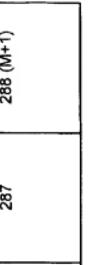
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
552					490	491 (M+1)
553					432	433 (M+1)
554					388	390 (M+1)
555					378	380 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
556					458	460 (M+1)
557					444	415 (M+1)
558					342	343 (M+1)
559					362	363 (M+1)

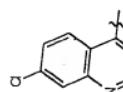
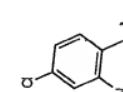
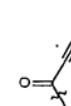
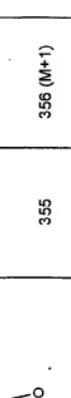
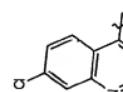
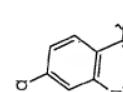
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
560		-·H			368	369 (M+1)
561		-·H			356	357 (M+1)
562		-·H			400	402 (M+1)
563		-·H			390	391 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
564					350	351 (M+1)
565					340	341 (M+1)
566					452	453 (M+1)
567					378	379 (M+1)

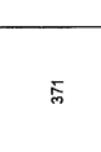
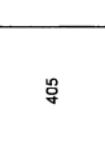
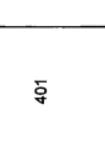
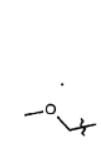
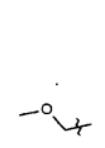
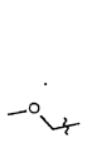
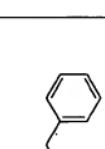
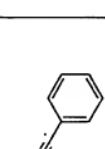
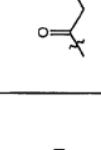
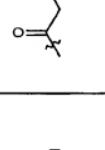
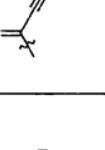
n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
568		$\text{---}\ddot{\text{H}}$			430	431 (M+1)
569		$\text{---}\ddot{\text{H}}$			383	384 (M+1)
570		$\text{---}\ddot{\text{H}}$			367	368 (M+1)
571		$\text{---}\ddot{\text{H}}$			335	337 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
572					453	454 (M+1)
573					497	498 (M+1)
574					287	288 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
575		--H			393	393
576		--H			392	393 (M+1)
577		--H			391	392 (M+1)
578		--H			411	412 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
579					341	342 ($M+1$)
580					339	340 ($M+1$)
581					355	356 ($M+1$)
582					409	410 ($M+1$)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
583					395	396 (M+1)
584					433	434 (M+1)
585					341	342 (M+1)
586					391	392 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
587		--H			371	372 (M+1)
588		--H			405	404 (M-1)
589		--H			401	402 (M+1)
590		--H			391	392 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
591		-CH ₂ -			357	358 (M+1)
592		-CH ₂ -			343	344 (M+1)
593		-CH ₂ -			459	460 (M+1)
594		-CH ₂ -			374	375 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
595					389	390 (M+1)
596					301	302 (M+1)
597					375	
598					349	350 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
589					411	412 (M+1)
600					399	400 (M+1)
601					330	
602					354	355 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masses théorique	Masses observée
603		+H			382	383 (M+1)
604		+H			408	409 (M+1)
605		+H			368	369 (M+1)
606		+H			386	389 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masses théorique	Masses observé
607		+H			408	409 (M+1)
608		+H			340	341 (M+1)
609		+H			354	355 (M+1)
610		+H			408	409 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
611		$\frac{1}{2}H$			386	389 (M+1)
612		$\frac{1}{2}H$			340	341 (M+1)
613		$\frac{1}{2}H$			370	371 (M+1)
614		$\frac{1}{2}H$			368	369 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masses théorique	Masses observée
615		+H			404	405 (M+1)
616		+H			394	395 (M+1)
617		+H			380	
618		+H			402	403 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
619		-H			408	409 (M+1)
620		-H			408	409 (M+1)
621		-H			378	379 (M+1)
622		-H			330	331 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
623		--H			442	443 ($M+1$)
624				--H	486	487 ($M+1$)
625					317	318 ($M+1$)
626					418	418 ($M+2$)

n°	A	B	C	D	Massa théorique	Massa observée
627				--H	394	395 (M+1)
628				--H	394	395 (M+1)
629				--H	360	361 (M+1)
630					400	401 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
631		--H			414	387 388 (M+1)
632		--H			408	408 (M+1)
633		--H			422	423 (M+1)
634		--H				

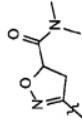
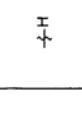
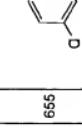
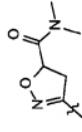
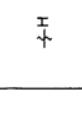
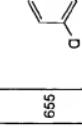
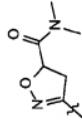
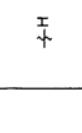
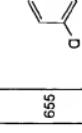
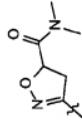
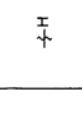
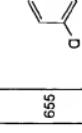
n^*	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
635		--H			436	
636		--H			390	
637		--H			358	
638		--H			341	

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
639						
640						
641						
642						

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
643		-H			331	332 (M+1)
644		-H			424	425 (M+1)
645		-H			376	377 (M+1)
646		-H			390	391 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
647		-H			312	313 (M+1)
648					364	365 (M+1)
649					435	436 (M+1)
650					390	391 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
651		-H			417	418 (M+1)
652		-H			402	403 (M+1)
653		-H			385	386 (M+1)
654		-H			364	365 (M+1)

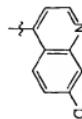
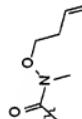
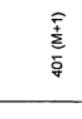
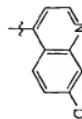
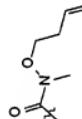
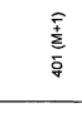
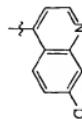
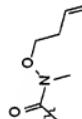
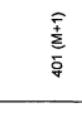
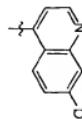
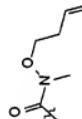
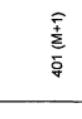
n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
655					413	
656					400	
657					398	
658					344	345 (M+1)

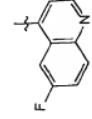
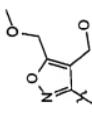
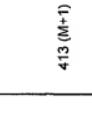
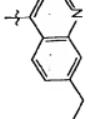
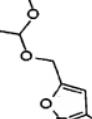
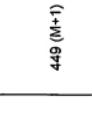
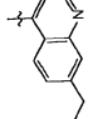
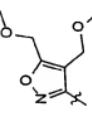
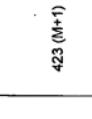
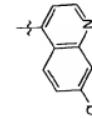
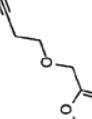
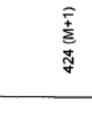
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
659					340	341 (M+1)
660					497	498 (M+1)
661					535	536 (M+1)
662					610	611 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massa théorique	Massa observée
663					428	429 (M+1)
664					554	555 (M+1)
665					432	433 (M+1)
666						313

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
667					402	
668					377	378 (M+1)
669					482	483 (M+1)
670					388	389 (M+1)

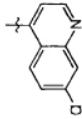
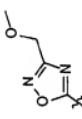
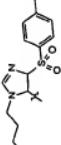
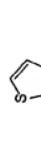
n^*	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
671		--H			386	387 ($M+1$)
672		--H			402	403 ($M+1$)
673		--H			388	389 ($M+1$)
674		--H			446	447 ($M+1$)

n°	A	B	C	D	Massa théorique	Massa observée
675		---H			400	401 (M+1)
676		---H			374	375 (M+1)
677		---H			472	473 (M+1)
678		---H			396	397 (M+1)

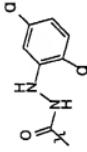
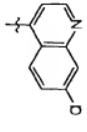
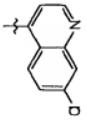
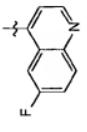
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
679		+H			412	413 (M+1)
680		+H			448	449 (M+1)
681		+H			422	423 (M+1)
682		+H			423	424 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
683		--H			412	
684		--H			440	441 (M+1)
685		--H			417	418 (M+1)
686		--H			417	418 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
687		+H			433	434 ($M+1$)
688		+H			399	
689		+H			388	
690					447	448 ($M+1$)

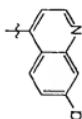
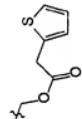
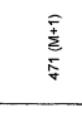
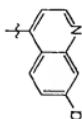
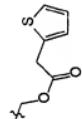
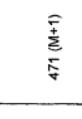
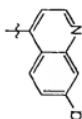
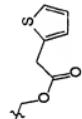
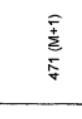
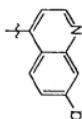
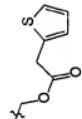
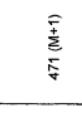
n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
691		+H			385	
692		+H			567	568 (M+1)
693		+H			356	357 (M+1)
694		+H			358	359 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
695		--H			373	374 (M+1)
696		--H			351	352 (M+1)
697		--H			476	477 (M+1)
698		--H			421	422 (M+1)

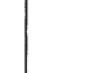
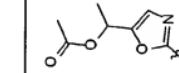
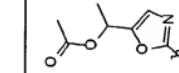
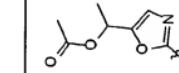
n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
699					475	476 (M+1)
700					387	388 (M+1)
701					416	417 (M+1)
702					342	343 (M+1)

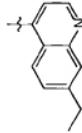
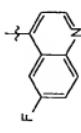
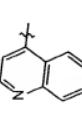
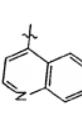
n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
703		---H			384	385 (M+1)
704		---H			399	400 (M+1)
705		---H			402	403 (M+1)
706		---H			317	318 (M+1)

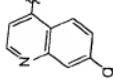
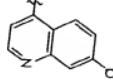
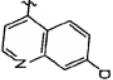
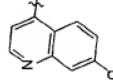
n°	A	B	C	D	Masses théoriques	Masses observées
707		+H		$\text{+S}_\text{C}_2\text{H}_5$	376	377 ($M+1$)
708		+H		+OCH_3	401	402 ($M+1$)
709		+H		$\text{+S}_\text{C}_2\text{H}_5$	362	363 ($M+1$)
710		+H			414	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
711		$\dot{+}H$			470	471 ($M+1$)
712		$\dot{+}H$			411	412 ($M+1$)
713		$\dot{+}H$			353	354 ($M+1$)
714		$\dot{+}H$			400	401 ($M+1$)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
715					428	430 (M+1)
716					418	419 (M+1)
717					269	
718					383	384 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
719		-H			366	367 (M+1)
720					426	427 (M+1)
721					416	
722					406	

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
723					366	366
724					356	357 (M+1)
725					441	442 (M+1)
726					475	476 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
727					475	476 (M+1)
728					421	422 (M+1)
729					441	442 (M+1)
730					455	456 (M+1)

n°	A	B	C	D	Massé théorique	Massé observée
731		$\cdot\text{H}$			475	476 (M+1)
732		$\cdot\text{H}$			432	433 (M+1)
733		$\cdot\text{H}$			494	495 (M+1)
734		$\cdot\text{H}$			430	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
735					383	384 (M+1)
736					401	402 (M+1)
737					374	375 (M+1)
738					451	

[0058] Les modes opératoires présentés ci-dessous illustrent des procédés de préparation de quelques uns de ces composés.

Il est bien entendu que les procédés qui suivent sont directement transposables à la synthèse de l'ensemble des composés de la présente invention.

5 De plus d'autres voies de synthèse, aisément accessibles à l'homme du métier, peuvent être mises en œuvre pour accéder aux composés de l'invention.

Exemple 1 : Préparation du composé n° 11

Préparation du 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-10 4-carboxylate de méthyle.

Etape 1 :

On dissout 50 g de 4-méthoxy-3-oxobutanoate de méthyle dans 500 ml de toluène puis on ajoute 77,3 g de N,N-diméthylformamide diméthylacétal et on chauffe à 90°C pendant 5 heures tout en distillant au moyen d'un Dean-Stark le méthanol qui se forme. On évapore ensuite le milieu réactionnel sous vide et on utilise le 3-(diméthylamino)-2(2-méthoxyacétyl)-2-propénoate de méthyle brut obtenu tel quel par la suite.

Etape 2 :

On dissout 40 g de 3-(diméthylamino)-2(2-méthoxyacétyl)-2-propénoate de méthyle dans 100 ml d'acide acétique et on additionne doucement 9,6 ml d'hydrazine. On chauffe ensuite pendant 3 heures à 90°C. On laisse revenir à température ambiante, ajoute 1 l d'eau et on neutralise l'acide acétique en versant doucement du bicarbonate de potassium jusqu'à la fin du dégagement gazeux. On extrait ensuite avec de l'acétate d'éthyle, lave la phase organique avec de l'eau. On la sèche ensuite sur du sulfate de magnésium et l'évapore pour obtenir 28,7 g de 5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle sous la forme d'un solide marron que l'on utilise tel quel par la suite.

Etape 3 :

On dissout 5,7 g de 5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle dans 30 60 ml de diméthylformamide et l'on ajoute 17 ml d'une solution 2M de 1-terbutyl-2,2,4,4,4-pentakis(diméthylamino)-2 λ^5 ,4 λ^5 -caténadi(phosphazène) dans le tétrahydrofurane. On agite pendant 10 minutes la solution puis on ajoute 7,74 g de 4-chloro-8-trifluorométhylquinoléine et on chauffe pendant 4 heures à 70°C. On laisse ensuite revenir le mélange réactionnel à température ambiante, extrait avec de l'acétate d'éthyle, lave la phase organique avec une solution saturée de chlorure de lithium puis avec de l'eau. On sèche la phase organique sur du sulfate de magnésium, l'évapore et le produit brut obtenu est purifié par chromatographie flash avec

successivement 15 puis 30 puis 40% d'acétate d'éthyle dans l'heptane pour obtenir 8g d'un solide beige. Ce produit peut-être recristallisé dans du diisopropyléther pour obtenir du 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle sous la forme d'un solide blanc.

- 5 F = 138°C (on désigne par cette expression le point de fusion)

Exemple 2 : Préparation du composé n° 6

Préparation de 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle

- 10 On dissout 15 g de 3-(diméthylamino)-2(2-méthoxyacétyl)-2-propénoate de méthyle dans 100 ml d'acide acétique et on ajoute 14,4g de 7-chloro-4-hydrazinoquinolcinc et on chauffe à 90°C. Au bout d'une heure on laisse revenir à température ambiante et on ajoute 100 ml supplémentaire d'acide acétique. On chauffe encore pendant 3 heures à 90°C puis on laisse revenir à température ambiante, verse sur 1l d'eau puis filtre le précipité marron qui se forme. On ajoute de l'heptane sur le précipité, évapore les solvants et l'on obtient 15,7 g d'un solide beige.
- 15 F = 123°C.

Exemple 3 : Préparation du composé n° 61

- 20 Préparation de 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N,N*-diéthyl-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide

À une suspension de 6,6ml de N,N-diéthylamine dans 70 ml de 1,2-dichloroéthane, on ajoute doucement 425 ml d'une solution 2M de triméthylaluminium dans l'hexane à 0°C puis on agite à température ambiante pendant 20 minutes. On ajoute ensuite 7g

- 25 de 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle et on chauffe le mélange réactionnel à 75°C pendant 20 heures. On refroidit le mélange à 0°C et hydrolyse doucement avec une solution d'acide chlorhydrique 1 molaire jusqu'à la fin du dégagement gazeux et l'on extrait au dichlorométhane. Après séchage et évaporation de la phase organique on obtient 6,84g d'une huile 30 brune qui est purifiée par chromatographie flash avec un éluant 70/30 acétate d'éthyle/heptane puis 100% acétate d'éthyle pour obtenir 3,1g d'un solide brun.

F = 114°C.

Exemples d'activités biologiques des composés de l'invention

35

Exemple A : Test *in vivo* sur *Septoria nodorum* (septoriose du blé) :

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau,
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 5% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active,
- argile : support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

10 Des plants de blé (variété Scipion) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins, sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

15 Après 24 heures, les plants sont contaminés par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (500 000 spores par cm³) de *Septoria nodorum*. Les spores sont récoltées sur une culture âgée de sept jours.

Les plants de blé contaminés sont mis en incubation pendant 72 heures à 18°C environ, en atmosphère humide, puis pendant 14 jours à 90 % d'humidité relative.

20 La notation est effectuée 15 à 20 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe, à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 135, 136, 287, et 387.

25

Exemple B : Test *in vivo* sur *Erysyphe graminis* f. sp. *tritici* (oïdium du blé) :

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active
- argile : support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de

hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores 5 d'*Erysyphe graminis* f. sp. *tritici*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au 10 moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 6, 11, 61, 67, 136, 163, 170, 215, 217 et 430.

Exemple C : Test *in vivo* sur *Erysyphe graminis* f. sp. *hordei* (oïdium de l'orge) :

15 Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active

20 - argile : support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des plants d'orge (variété Express) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores d'*Erysyphe graminis* f. sp. *hordei*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

30 La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 41, 61, 67, 91,

35 119, 163, 170, 215, 217, 306, 310 et 430.

Exemple D : Test *in vivo* sur *Puccinia recondita* (rouille brune du blé) :

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau
 - 5 - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active
 - argile : support inerte qsp 100%.
- Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.
- 10 Des plants de blé (variété Scipion) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.
 - Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.
 - 15 Après 24 heures, les plants sont contaminés par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (100 000 spores par cm³) de *Puccinia recondita*. Les spores sont récoltées sur des plants malades.
 - Les plants de blé contaminés sont mis en incubation pendant 24 heures à 18°C environ, en atmosphère humide, puis pendant 7 à 14 jours à 60 % d'humidité relative.
 - 20 La notation est effectuée 8 à 15 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.
- Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 88, 119, 136 et 155.

25

Exemple E : Test *in vivo* sur *Pyrenophora teres* (helminthosporiose de l'orge) :

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- 30 - eau
 - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active
 - argile : support inerte qsp 100%.
- Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.
- 35 Des plants d'orge (variété Express) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de

hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (10 000 spores par cm³) de *Pyrenophora teres*. Les spores sont récoltées sur une culture âgée de 10 jours.

Les plants d'orge contaminés sont mis en incubation pendant 24 heures à 18°C environ, en atmosphère humide, puis pendant 7 à 14 jours à 80 % d'humidité relative. La notation est effectuée 8 à 15 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 41, 61, 119, 136, 155, 163, 170 et 430.

15 **Exemple F : Test curatif *in vivo* sur *Erysyphe graminis* f. sp. *tritici* (oïdium du blé) :**

Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont contaminés au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par saupoudrage avec des spores d'*Erysyphe graminis* f. sp. *tritici*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active

- argile : support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Les plants de blé (variété Audace) contaminés, sont traités 48, 72 et 96 heures après contamination par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

35 Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec le composé décrit dans l'exemple 67.

Exemple G : Test *in vivo* sur *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* (oïdium du blé) :

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- 5 - eau
- mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl pyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active. Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.
- 10 Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus. Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.
- 15 Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores de *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades. La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.
- 20 Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34, 41, 43, 53, 78, 93, 94, 101, 738.

Exemple H : Test *in vivo* sur *Erysiphe graminis* s. sp. *hordei* (oïdium de l'orge) :

- 25 Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :
 - eau
 - mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl pyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active. Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.
- 30 Des plants d'orge (variété Express) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus. Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.
- 35 Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores de

Erysiphe graminis f. sp. *hordei*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

- 5 Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34, 41, 43, 53, 78, 93, 94, 101, 738.

Exemple I : Test curatif *in vivo* sur *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* (oïdium du blé) :

10

Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont contaminés au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par saupoudrage avec des spores de *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

15

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

- mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl pyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active.

20

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Les plants de blé (variété Audace) contaminés, sont traités 48 heures après contamination par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

25

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec le composé décrit dans les exemples 31, 34, 67.

30

Exemple J : Test *in vivo* sur *Uncinula necator* (oïdium de la vigne) :

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

- mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl pyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la

concentration désirée en matière active.

Des plants de vigne (variété Chardonnay) en godets sont traités au stade 5-6 feuilles (6 semaines après bouturage) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

- 5 Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores de *Uncinula necator*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

- 10 La notation est effectuée 30 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples les exemples 31, 34, 43, 67.

- 15 **Exemple K :** Test *in vivo* sur *Sphaerotheca fuliginea* (oïdium des cucurbitacées) :

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

- 20 - mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl pyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active. Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des concombres (variété Marketer) en godets sont traités au stade 2 feuilles étalées par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores *Sphaerotheca fuliginea*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

- 30 La notation est effectuée 3 semaines après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34, 41, 67.

- 35 **Exemple L :** Test *in vivo* sur *Venturia inaequalis* (tavelure du pommier) :

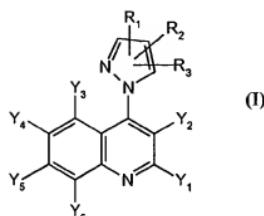
Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est

obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau
 - mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl pyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active.
- 5 Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.
- Des pommiers (variété Golden) en godets sont traités au stade 5 -6 feuilles (4 à 6 semaines après le semis) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus. Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.
- 10 Après 24 heures, les plants sont contaminés par une solution aqueuse de *Venturia inaequalis* (suspension à 150 000 spores/ml).
- La notation est effectuée 15 à 20 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.
- 15 Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34 et 67.

REVENDICATIONS

5 1. Composés de formule générale (I) :



dans laquelle :

- R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyoxy, alkénylthio, alkynylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, alkoxyalkylcarbonyle, alkénylloxycarbonyle, alkynloxycarbonyle, cycloalkyl-carbonyle, hétérocyclcarbonyl, cycloalkyl-oxycarbonyle, cycloalkylalkyloxy-carbonyle, hétérocycl-l-oxy carbonyle, hétérocyclalkoxycarbonyle, thioalkylthiocarbonyle, alkoxythiocarbonyle, thioalkyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical NR₄R₅, C(=O)NR₄R₅, C(=S)NR₄R₅, un radical C(=NR₄)R₅, un atome d'halogène, le radical sulfonyle, le radical sulfinyle, le radical sulfanyle, le radical phosphoryle et le radical phosphone,

25

ou bien

R₁ et R₂ peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et NR₄R₅ ;

- R₃ est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxy sulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyoxy, alkénylthio, alkynylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, alkoxy carbonyle, alkényloxy carbonyle, alkynyoxy carbonyle, cycloalkyl-oxy carbonyle, cycloalkylalkyl oxy carbonyle, hétérocyclyl-oxy carbonyle, hétérocyclylalkoxy carbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical NR₄R₅, C(=O)NR₄R₅, C(=S)NR₄R₅ et un radical C(=NR₄)R₅,
 - R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxy sulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyoxy, alkénylthio, alkynylthio, cyano alkyle, alkoxy alkyle, alkoxy carbonyl alkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkyl alkyle, hétérocyclyl alkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkoxy carbonyle, alkényl carbonyle, cycloalkyl oxy carbonyle, cycloalkyl alkyl oxy carbonyle, hétérocyclyl oxy carbonyle, hétérocyclyl alkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylalkyle, hétéroaryl alkyle, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical OR₆, amino, alkylamino, dialkylamino, amino alkyle, alkylamino alkyle et dialkylamino alkyle, hydrazino,
- ou bien
- R₄ et R₅ peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et NR₇R₈ ;
- R₆ représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle,

hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle,
hétérocyclalkyle et alkoxycarbonylalkyle,

- R₇ et R₈, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical
5 alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle,
alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio,
cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle,
hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyle,
10 alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkoxycarbonyle, alkénylloxycarbonyle,
alkynyloxcarbonyle, cycloalkyloxcarbonyle, cycloalkylalkyloxcarbonyle,
hétérocyclalkyloxcarbonyle,
hétérocyclalkyloxcarbonyle,
un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylalkyle,
15 hétéroarylalkyle,
le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le
radical thiocyanato, le radical azido, un radical OR₆, amino, alkylamino,
dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle,
hydrazino,

20 ou bien,

R₇ et R₈ peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3
atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs
radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy et amino ;

- les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns
des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène; le radical
hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano ou pentafluorosulfonyle,
un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio,
alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle,
30 cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle,
haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle, alkoxysulfonyle,
un groupe cycloalkyle, halocycloalkyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy,
alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio,
35 un radical aryle ou hétéroaryle éventuellement substitué,
un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, amino-
alkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle,

le radical carboxy, le radical carbamoyle, un radical N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxy carbonyle et un radical alkylcarbonyle,

ou bien

5 deux radicaux adjacents choisis parmi Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ pouvant également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les portent, un cycle aromatique à 6 chaînons, ou
deux radicaux adjacents choisis parmi Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ pouvant également former ensemble un radical divalent méthylène-di-oxy ;

10

- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkynyle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, NR₂R₃, cyano, nitro, alkyle, alkoxyalkyle, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylecarbonyle, alkénylecarbonyloxy, alkynylecarbonyle, alkynylecarbonyloxy, alkynylecarbonyloxy, alkynylecarbonyloxy, arylcarbonyl, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyl, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkylcarbonyloxy, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, cycloalkylcarbonyloxy, hétérocyclylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyloxy, arylcarbonylalkylcarbonyloxy, alkoxycarbonyl-alkylcarbonyloxy, arylcarbonylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyloxy, alkoxycarbonylalkylcarbonyloxy, 25 arylcarbonylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyl-carbonyloxy, alkoxycarbonyalkylcarbonyloxy et alkylthioalkylcarbonyloxy,
- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, oxo, cyano, nitro, cyanato, thiocyanato, formyle, propylène-diyle, amino, alkylamino, dialkylamino, pentafluorosulfonyle, aryle, hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkényle, alkynyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxy carbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylecarbonyle, alkénylecarbonyloxy, alkynylecarbonyle, alkynylecarbonyloxy, arylcarbonyl, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyle, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, 30 cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle et hétérocyclylcarbonyle,
-

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis,

5 à l'exception des composés suivants :

- le trans-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- le trans-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethenyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- 10 • le 3-méthyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- le 3-trifluoromethyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- le 3-phenyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- le 3-(2-thienyl)-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- les 1-(méthyl-quinolin-4-yl)-3-méthyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
- 15 • les 1-(trifluoromethyl-quinolin-4-yl)-3-méthyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
- les 1-(phényl-quinolin-4-yl)-3-méthyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
- les 1-[(2-thienyl)-quinolin-4-yl]-3-méthyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
- l'endo-1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-méthyl-N-(9-azabicyclo[3.1.1]non-3-yl)-1*H*-pyrazole-3-carboxamide ;
- 20 • le 5-amino-1-(7-chloro-4-quinoliny)-1*H*-pyrazole-4-carbonitrile ;
- le 4-acetyl-1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-méthyl-1*H*-pyrazole ;
- l'acide 5-méthyl-1-(4-quinoliny)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique ;
- l'acide 5-cyclopropyl-1-(4-quinoliny)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique.

25 2. Composés selon la revendication 1 présentant l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkylke, hydroxylalkyle, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxyalkyle, N,N-dialkylaminoalkoxyalkyle, aminoalkyl-thioalkyle, N-alkylaminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclcarbonyl, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkénylcarbonyloxyalkyle, alkynylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle,
- 30 35 un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylcarbonyl-

oxyalkyle, hétéroarylcarbonyloxyalkyle,
le radical hydroxy, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, un
radical NR_4R_5 , $\text{CH}_2\text{NR}_4\text{R}_5$, $\text{C}(=\text{O})\text{NR}_4\text{R}_5$, et un radical $\text{C}(\text{=NR}_4)\text{R}_5$,

- 5 • R_3 est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle,
alkylthio, alkényle, alkynyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle,
hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkoxy carbonyle,
le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, et un radical
 NR_4R_5 ,
- 10 • R_4 et R_5 , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical
alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, alkényle, alkynyle, alkényloxy,
alkynyoxy, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxy carbonylalkyle, cycloalkyle,
hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle,
alkoxycarbonyle,
un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle,
le radical mercapto, le radical cyano, un radical OR_6 , amino, alkylamino,
dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle,
- 15 • R_6 représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle,
hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle,
hétérocyclylalkyle, et alkoxy carbonylalkyle,
- 20 • les radicaux Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 et Y_6 sont choisis indépendamment les uns
des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical
hydroxy, mercapto, nitro, cyano ou pentafluorosulffonyle, un radical alkyle,
haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle,
haloalkoxyalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio,
un radical alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyoxy, alkénylthio,
alkynylthio,
un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aminoalkyle,
N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle,
le radical carboxy, alkoxy carbonyle et un radical alkylcarbonyle,
- 25 • ou bien

deux radicaux adjacents choisis parmi Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 et Y_6 pouvant
également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les

portent, un cycle aromatique à 6 chaînons,

- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, cyano, nitro, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkylcarbonyloxy, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, cycloalkylcarbonyloxy, hétérocyclylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyloxy, aryloxyalkylcarbonyloxy, alkylcarbonylalkylcarbonyloxy, alkoxycarbonylalkylcarbonyloxy, arylcarbonylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonylcarbonyloxy, alkoxyalkoxyalkylcarbonyloxy et alkylthioalkylcarbonyloxy,

- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, cyano, nitro, formyle, propylène-diyle, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aryle, hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle, aryloxy, cycloalkyle et hétérocyclyle,

25 leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques de ces composés.

30 3. Composés selon l'une des revendications précédentes, présentant l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkyl, hydroxylalkyle, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxyalkyle, N,N-dialkylaminoalkoxyalkyle, aminoalkylthioalkyle, N-alkylaminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy,

alkylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle,
un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle,
hétéroaryloxyalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle,
le radical carboxy, un radical NR_4R_5 , $\text{CH}_2\text{NR}_4\text{R}_5$, $\text{C}(=\text{O})\text{NR}_4\text{R}_5$, et un radical
5 $\text{C}(\text{=NR}_4)\text{R}_5$,

- R₁ est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle,
alkylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle,
alkoxycarbonyle,
10 le radical carboxy, et un radical NR_4R_5 ,
- R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical
alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle,
cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle,
15 un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle,
et un radical OR₆,
- R₆ représente l'hydrogène, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle,
hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, et
hétérocyclalkyle,
20
- les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns
des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical
hydroxy, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkoxyalkyle et
haloalkoxyalkyle,
25
- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne
hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkylc, alkényle,
alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs
30 groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy,
halogène, alkoxy et halogénoalkoxy,
- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent
éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux,
identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle,
perhaloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle,
35 alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle et aryloxy,

leur éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,
ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et
5 métalloïdiques de ces composés.

4. Composés selon l'une des revendications précédentes, présentant l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, 10 alkoxyalkyle, hydroxyalkyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclcarbonyl, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle, 15 le radical carboxy et un radical C(=O)NR₄R₅,
- R₃ représente l'hydrogène,
- R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy et alkoxy carbonylalkyle, 20
- les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle et alkoxy, 25
- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, halogène, alkoxy et haloalkoxy, 30
- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy et alkoxy carbonyle, 35

leur éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles

formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques de ces composés.

5 5. Composés selon l'une des revendications précédentes, choisis parmi le ou la :

- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(3-nitrophényl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N,N*-diéthyl-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(2-méthoxyéthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 5-(2-méthoxyéthyl)-1-(7-méthoxy-4-quinolyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 1-[2,8-bis(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-*N*-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-3-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 1-(6-fluoro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de 2-éthoxyéthyle ;
- *N*-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1-[8(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- [1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl](1,3-thiazolidin-3-yl)méthanone ;
- 2-[1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]-2-propanol ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-propyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5-(4-méthoxycarbonyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazol-5-

- yl} méthoxy)isophthalate de diméthyle ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-isopropyl-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 4-[[1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl]carbonyl}(méthoxy)amino]butanoate de méthyle ;
 - 5-[(heptanyloxy)méthyl]-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
 - la 7-chloro-4-(5-méthoxyméthyl)-4-[5-trifluorométhyl]-1,2,4-oxadiazol-3-yl]-1*H*-pyrazol-1-yl]quinoléine ;
 - methyl 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-{{(1 ;1-dimethylethyl)sulfanyl]methyl}-1*H*-pyrazole-4-carboxylate ;
 - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1*H*-pyrazole-4-carbaldehyde ;
 - [1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-(1-phenylethenyl)-1*H*-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
 - 1-3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1*H*-pyrazol-4-yl]ethanone ;
 - methyl 3-[(methyloxy)methyl]-5-(methylsulfanyl)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate ;
 - methyl 5-chloro-3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate ;
 - (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1*H*-pyrazol-4-yl}ethanone oxime ;
 - 1-(2 ;7-dimethyl-4-quinoliny)-*N*-methyl-*N*-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-1-[2-methyl-8-(1-methylethyl)-4-quinoliny]-*N*-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-*N*-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-[2-methyl-7-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-*N*-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2 ;5 ;7-trimethyl-4-quinoliny)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(7-chloro-2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-*N*-methyl-*N*-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(6 ;8-dichloro-2-methyl-4-quinoliny)-*N*-methyl-*N*-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
 - N-methyl-*N*-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(8-methyl-4-quinoliny)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;

- 1-(2 ;8-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-[2-methyl-8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5 • 1-(6-chloro-2 ;8-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2-methyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 10 • N-methyl-1-[2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinolinyl]-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2 ;6 ;8-trimethyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 15 • 1-[5-chloro-2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinolinyl]-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(5 ;7-dichloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 20 • 5-(hydroxymethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(6-chloro-2 ;8-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-1-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 25 • N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N ;5-dimethyl-N-(methyloxy)-1-[2-methyl-8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbaldehyde O-methyloxime ;
- 30 • 5-(bromomethyl)-1-(5 ;7-dichloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-3-(dibromomethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanol ;
- 35 • (1E)-1-{3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(cyclopropylmethyl)oxime ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-

- quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methoxy)-3-[(methoxy)methyl]-1-[2-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methoxy)-3-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4-;5-dihydro-5-isoxazolecarboxylate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(cyclopropylcarbonyl)-N-(methoxy)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- ethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-oxopropanoate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methylsulfanyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethylsulfanyl)-N-methyl-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)disulfanyl]-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- ethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methoxy)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbimidothioate ;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1-propanone O-methyloxime ;
- (3E)-4-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-butene-2-one ;
- ethyl (2Z ;4E)-5-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-hydroxy-2 ;4-pentadienoate ;
- 2-propenyl (2E)-3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-propenoate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethoxy)-N-methyl-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 4-(3-[(methoxy)methyl]-4-{5-[(methoxy)methyl]-3-isoxazolyl}-1H-pyrazol-1-yl)-8-(trifluoromethyl)quinoline ;
- 7-chloro-4-{4-[(ethoxy)methyl]-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}quinoline ;
- (Z)-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}[(methoxy)imino]methyl methanesulfonate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methoxy)methyl]-N-(methylsulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;

- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(ethylsulfanyl)-N-methyl-5-[
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- {1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-
yl}acetonitrile ;
- 5 • 3-(hydroxymethyl)-N ;N-dimethyl-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-
pyrazole-4-carboxamide ;
- {1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-[3-(4-fluorophenyl)-1 ;2 ;4-oxadiazol-5-yl]-
1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(methyloxy)-N ;5-bis[(methyloxy)methyl]-1H-
10 pyrazole-4-carboxamide ;
- [1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-(3-phenyl-1 ;2 ;4-oxadiazol-5-yl)-1H-pyrazol-
5-yl]methyl methyl ether ;
- 2-oxiranylmethyl 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(methyloxy)-5-
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidate ;
- 15 • 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N'-[(cyclopropylmethyl)oxy]-5-
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(methyloxy)-5-[
[(methyloxy)methyl]-1H-
pyrazole-4-carboximidoyl chloride ;
- 3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-
20 N ;N-dimethyl-4 ;5-dihydro-5-isoxazolecarboxamide ;
- (1Z)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-
yl}ethanone O-(2-methylpropanoyl)oxime ;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-
yl}ethanone O-(cyclopropylcarbonyl)oxime ;
- 25 • 1-(8-fluoro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[
[(methyloxy)methyl]-1-(7-methyl-4-
quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-((
[2-(methyloxy)-5-
30 nitrophenyl]oxy)methyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5-{{(2-bromo-3-pyridinyl)oxy)methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-
(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5-{{(4'-bromo[1 ;1'-biphenyl]-4-yl)oxy)methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-
1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 35 • 5-chloro-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[
[(methyloxy)methyl]-1-[8-(
trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl {{{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-

- yl}carbonyl)(methyl)amino]oxy}(oxo)acetate ;
- 1-{1-(7-fluoro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1-propanone ;
 - (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-[2-(methyloxy)acetyl]oxime ;
 - 4-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}benzaldehyde ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-{{[2-(ethylsulfanyl)phenyl]oxy}methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(propyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(2-propenyl)oxy-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-[(1-methylpropyl)oxy]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)oxy]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - methyl 4-{{(1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}carbonyl)(methyl)amino]oxy}butanoate ;
 - N-(3-butenyloxy)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(ethyloxy)methyl]-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
 - 4-{4-{4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-bromoquinoline ;
 - (3-{1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl acetate ;
 - 4-{4-{4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-6-fluoroquinoline ;
 - 7-ethyl-4-{5-[(methyloxy)methyl]-4-{5-[(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-1H-pyrazol-1-yl}quinoline ;
 - 4-{4-{4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-ethylquinoline ;
 - 3-{[(3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl]oxy}propanenitrile ;
 - methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4-methyl-5-isoxazolecarboxylate ;

- 1 ;1-dimethylethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[{(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolecarboxylate ;
- 3-{[(3-{1-(7-ethyl-4-quinolinyl)-5-[{(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl]oxy}propanenitrile ;
- 5 • {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-[2-(trifluoromethyl)phenyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether ;
- 7-chloro-4-(5-[{(methyloxy)methyl]-4-[4-[(trifluoromethyl)oxy]phenyl]-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
- 10 • methyl 5-[{(methyloxy)methyl]-1-(6 ;7 ;8-trichloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-{[(1-methylethyl)oxy]methyl}-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 15 • methyl 3-[{(methyloxy)methyl]-5-(2-thienyl)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 7-chloro-4-(5-[{(methyloxy)methyl]-4-[3-[{(methyloxy)methyl]-1 ;2 ;4-oxadiazol-5-yl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
- [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1 ;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 20 • [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(4 ;5-dihydro-1 ;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 1 ;1-dimethylethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[{(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 1-(7-cyano-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[{(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 25 • [4-[5-(bromomethyl)-3-isoxazolyl]-1-(7-bromo-4-quinolinyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-methyl-5-[{(methyloxy)methyl]-N'-phenyl-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2 ;5-dichlorophenyl)-5-[{(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 30 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(1 ;1-dimethylethyl)-5-[{(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-methylpropanoate ;
- 35 • N-ethyl-1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[{(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(cyclopropylmethyl)-N-methyl-5-

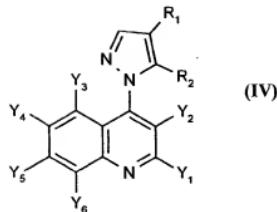
- [(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4 ;6-dimethyl-4H-1 ;2 ;4-oxadiazin-5(6H)-one ;
- N-(4-chloro-2-butynyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5 • methyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(methoxy)-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(ethylsulfanyl)-N-methyl-N-(methoxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 10 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-N-(4-morpholiny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methoxy)-5-(methylsulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 15 • (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{{[methyl(methoxy)amino]carbonyl}}-1H-pyrazol-5-yl)methyl cyclopropanecarboxylate ;
- (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{{[methyl(methoxy)amino]carbonyl}}-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-thienylacetate ;
- 7-chloro-4-(5-[(methoxy)methyl]-4-{1-[3-(methoxy)propyl]-1H-imidazol-5-yl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
- 20 • [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1-methyl-1H-imidazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}((trimethylsilyl)oxy)acetonitrile ;
- 25 • [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(1-piperidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- methyl {4-(1-piperidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl ether ;
- 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carbonitrile ;
- 30 • 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-thiophenecarbaldehyde ;
- [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(5-ethenyl-1 ;3-oxazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 1-(2-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1 ;3-oxazol-5-yl)ethyl acetate ;
- 35 • [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- {4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-

- pyrazol-5-yl} methyl methyl ether ;
- [1-(7-ethyl-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- [1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- N'-(2-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2,4-dichlorophenyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2,6-dichlorophenyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-N'-(3-methylphenyl)-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- N'-(3-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- N'-(3-chloro-4-methylphenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(3,4-dichlorophenyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(4-cyanophenyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- (3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl phenyl sulfone ;
- (3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl ethyl sulfoxide ;
- [4-(4-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-phenyl-2-propyn-1-one ;
- N-({1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methoxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}methyl)-3-(methoxy)-1-propanamine,

ainsi que leurs éventuelles formes tautomères, leurs sels, N-oxydes et complexes métalliques et métalloïdiques.

35

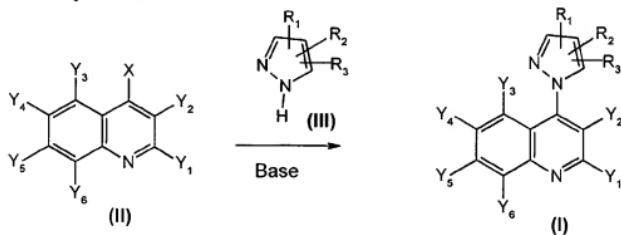
6. Composés selon l'une quelconques des revendications 1 à 4 de formule générale (IV) :



cas particulier des composés de formule (I) pour lesquels R₃ représente l'hydrogène et R₁ et R₂ sont respectivement en position 4 et 5 du noyau pyrazole, R₂, Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ étant tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 4,
et R₁ représente un groupe carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, N-alkyl,N-alkoxyalkylcarbamoyle, N-alkoxycarbamoyle, N-alkyl-N-aminoalkylcarbamoyle, N,N-diaminoalkylcarbamoyle, alkoxy carbonyle inférieur; un nitrile, ou un groupe acyle inférieur.

10

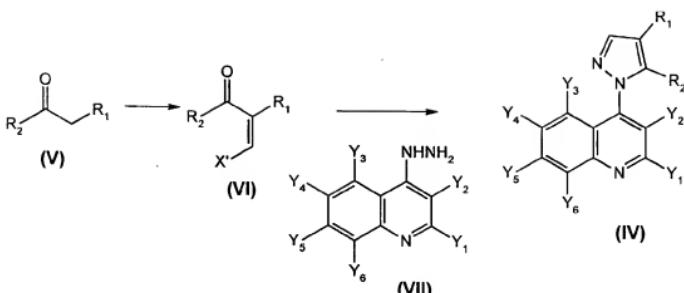
7. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par la réaction :



15 formules (I), (II) et (III), dans lesquelles X représente un halogène et R₁, R₂, R₃, Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont tels que définis dans la revendication 1,

la réaction étant effectuée en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant, à une température comprise entre -80°C et
20 180 °C ou au point d'ébullition du solvant utilisé.

8. Procédé de préparation des composés selon la revendication 6, caractérisé par la réaction :



où X' représente un atome d'halogène, N,N-dialkylamino ou alkoxy, R₁, R₂ et Y₁ à Y₆ étant tels que définis pour les composés de formule (IV) ci-dessus.

- 5 9. Compositions fongicides comprenant comme matière active une quantité efficace d'au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture.
- 10 10. Compositions fongicides selon la revendication 9 comprenant, outre la matière active selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture, un support solide ou liquide, acceptable en agriculture et/ou un agent tensioactif également acceptable en agriculture.
- 15 11. Compositions fongicides selon l'une des revendications 9 ou 10 comprenant de 0,05 à 95 % en poids de matière active.
- 20 12. Procédé de lutte à titre préventif ou curatif contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que les feuilles, les troncs des végétaux ou les sols où poussent ou sont susceptibles de pousser ces végétaux sont traités par application, pulvérisation ou injection d'une quantité agronomiquement efficace et non phytotoxique d'au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture ou d'une composition fongicide comprenant une matière active selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et/ou

d'au moins un des composés suivants :

- le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethenyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- 5 • le 3-methyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- le 3-trifluoromethyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- le 3-phenyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- le 3-(2-thienyl)-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- 10 • les 1-(methyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
- les 1-(trifluoromethyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
- les 1-(phenyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
- les 1-[(2-thienyl)-quinolin-4-yl]-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
- 15 • l'endo-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-N-(9-azabicyclo[3.3.1]non-3-yl)-1*H*-pyrazole-3-carboxamide ;
- le 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carbonitrile ;
- le 4-acetyl-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-1*H*-pyrazole ;
- l'acide 5-methyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique ;
- l'acide 5-cyclopropyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique.

20

13. Procédé de traitement à titre préventif ou curatif des produits de multiplication des végétaux, ainsi que des végétaux en résultant, contre les maladies fongiques, caractérisé en ce que l'on recouvre lesdits produits d'une quantité efficace et non phytotoxique

25

de composé ou de composition selon l'une des revendications précédentes et/ou

d'au moins un des composés suivants :

- le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- 30 • le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethenyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- le 3-methyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- le 3-trifluoromethyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- le 3-phenyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- 35 • le 3-(2-thienyl)-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole ;
- les 1-(methyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
- les 1-(trifluoromethyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;

- les 1-(phenyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
- les 1-[(2-thienyl)-quinolin-4-yl]-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
- l'endo-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-N-(9-azabicyclo[3.3.1]non-3-yl)-1*H*-pyrazole-3-carboxamide ;
- 5 • le 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carbonitrile ;
- le 4-acetyl-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-1*H*-pyrazole ;
- l'acide 5-methyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique ;
- l'acide 5-cyclopropyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique.

10 14. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13 dans lesquelles on traite les céréales, le riz, les arbres fruitiers, les arbres forestiers, la vigne, les cultures oléagineuses, les cultures maraîchères, les solanées ou la betterave.

15 15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14 dans lesquelles on traite les riz, le blé, l'orge, le seigle, le triticale, les arbres fruitiers, le maïs, le coton, le lin, le colza, la vigne, les arbres forestiers, les pois, les pommes de terre ou la betterave.

20 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15 dans lesquelles on traite le blé ou l'orge.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16 dans lequel on traite les semences de céréales, de pomme de terre, de coton, de pois, de colza, de maïs, de lin ou encore les semences d'arbres forestiers.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 17 caractérisé en ce que les plantes sont des plantes génétiquement modifiées.

30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 18 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 10 et 800 g de matière active par hectare, de préférence entre 50 et 300 g de matière active par hectare dans le cas des traitements foliaires.

35 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 18 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 2 et 200 g de matière active par 100 kg de semence, de préférence entre 3 et 150 g par 100 kg dans le cas des traitements de semences.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/FR 00/01816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D401/04 A01N43/56 C07D491/04 C07D417/14 C07D405/14
 C07D401/14 C07D413/14 C07D409/14 //C07D491/04, 317:00,
 221:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 10, 8 September 1997 (1997-09-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 135765q, SINGH, SHIV P. ET AL.: "Reactions of hydrazinoquinolines with trifluoromethyl-beta-diketones: structural and mechanistic studies." XPO02133163 abstract & J. FLUORINE CHEM., vol. 83, no. 1, - 1997 pages 73-79, -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! CA 127:135765, XPO02133165 composés avec RN 193203-45-1 et - 44-0 --- -/--	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents .

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubt on novelty, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

V document of particular relevance; the claimed invention can be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

24 November 2000

19/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
 Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bijlen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/FR 00/01816

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 36 509 A (BASF AG) 12 March 1998 (1998-03-12) cited in the application claims ----	1,9
A	EP 0 703 234 A (NIHON BAYER AGROCHEM K.K.) 27 March 1996 (1996-03-27) cited in the application page 17, line 20 - line 24; claim 1 -----	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/FR 00/01816

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19636509 A	12-03-1998	NONE		
EP 703234 A	27-03-1996	JP 8143407 A	04-06-1996	US 5622914 A 22-04-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°
PCT/FR 00/01816

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
C1B 7 C07D401/04 A01N43/56 C07D491/04 C07D417/14 C07D405/14
C07D401/14 C07D413/14 C07D409/14 //C07D491/04, 317:00,
221:00)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTEDocumentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C1B 7 C07D A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
CHEM ABS Data**C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 10, 8 septembre 1997 (1997-09-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 135765q, SINGH, SHIV P. ET AL.: "Reactions of hydrazinoquinolines with trifluoromethyl-beta-diketones: structural and mechanistic studies." XP002133163 abrégé & J. FLUORINE CHEM., vol. 83, no. 1, - 1997 pages 73-79, -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'en ligne! CA 127:135765, XP002133165 composés avec RN 193203-45-1 et - 44-0 --- -/-</p>	1

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jouer un rôle sur une revendication de priorité ou citer pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'il indique)
- *O* document se rapportant à la divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré seulement

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré et à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Palentalaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bijlen, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00/01816

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 196 36 509 A (BASF AG) 12 mars 1998 (1998-03-12) cité dans la demande revendications ----	1,9
A	EP 0 703 234 A (NIHON BAYER AGROCHEM K.K.) 27 mars 1996 (1996-03-27) cité dans la demande page 17, ligne 20 - ligne 24; revendication 1 -----	1,9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux Membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/01816

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
DE 19636509 A	12-03-1998	AUCUN		
EP 703234 A	27-03-1996	JP 8143407 A	04-06-1996	US 5622914 A 22-04-1997